

Министерство образования Российской Федерации
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

А.А. Пупышев Д.А. Данилова

**АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ТЛЕЮЩИМ
РАЗРЯДОМ ПО ГРИММУ**

Екатеринбург 2002

ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД ПО ГРИММУ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

А.А. Гупышев

Рассмотрены физические основы тлеющего разряда и особенности разряда с плоским катодом, широко применяемого сейчас в атомно-эмиссионном спектральном анализе (тлеющий разряд по Гримму). Основное внимание уделено конструкции ячейки возбуждения, процессам катодного распыления пробы, влиянию основных операционных параметров и атмосферы разряда на результаты анализов, подготовке проб и проведению количественного анализа состава поверхности, валового анализа и послойного анализа. Обсуждены особенности и возможности высокочастотного и импульсного микросекундного тлеющих разрядов. Рассмотрены также вопросы исследования физических характеристик разрядов и моделирования физических процессов в них.

Содержание

Введение.

- 1. Тлеющий разряд постоянного тока.**
- 2. Тлеющий разряд по Гримму.**
 - 2.1. Физические основы.**
 - 2.2. Конструкции спектрального источника.**
 - 2.3. Катодное распыление материала пробы.**
 - 2.4. Влияние основных операционных параметров.**
 - 2.5. Атмосфера разряда.**
 - 2.6. Подготовка проб.**
 - 2.7. Количественный спектральный анализ.**
 - 2.8. Анализ поверхности и валовой анализ проб.**
 - 2.9. Послойный анализ.**
- 3. Высокочастотный тлеющий разряд.**
- 4. Микросекундный импульсный тлеющий разряд.**
- 5. Исследование физических характеристик разрядов.**
- 6. Моделирование физических процессов в тлеющих разрядах.**

Введение

До последнего времени конденсированный высоковольтный искровой разряд оставался одним из наиболее стабильных источников возбуждения атомных спектров. Поэтому он очень широко применяется для рутинного атомно-эмиссионного спектрального анализа состава разнообразных металлов и сплавов.

Воздействие каждого отдельного импульса такого разряда обрабатывает на поверхности металлического образца небольшой участок площадью в десятые доли квадратного миллиметра. Глубина поражения поверхности образца при этом составляет десятки микрон [1]. Но последовательность сотен импульсов искрового разряда статистически обрабатывает уже значительную зону на поверхности образца, обеспечивая сотни зон поражения на электродах общей площадью в несколько квадратных миллиметров. Таким образом, несмотря на локальность каждого отдельного импульса, общая площадь поражения за время экспозиции в несколько секунд или десятков секунд является относительно большой. По этой причине многоимпульсные искры обеспечивают необходимую представительность результатов анализа, а инструментальная воспроизводимость результатов измерений составляет обычно 0,005-0,02. Высокая температура плазмы в шнуре искрового разряда позволяет достаточно эффективно возбуждать спектр даже таких трудновозбудимых элементов, как сера, фосфор, углерод и др.

Однако перевод под воздействием искрового разряда части металлической пробы в межэлектродный промежуток для возбуждения спектра ее паров связан со сложными физико-химическими процессами, обусловленными высокой температурой в зоне взаимодействия искры с поверхностью электрода-пробы (зоне поражения электрода) [1-3]:

- быстрый локальный разогрев участка образца и его взрывное испарение;
- диссоциация соединений, имеющих в металле самостоятельные фазы (оксиды, карбиды, нитриды, карбонитриды и др.);
- миграция элементов в зоне воздействия разряда из-за диффузии;
- термохимическое взаимодействие вещества электродов с компонентами атмосферы;
- изменение кристаллической структуры металла, его зернистости, твердости и электроэрозионной способности.

Совокупность этих процессов, протекающих практически одновременно, приводит к возникновению сильных паразитных влияний вариаций рабочих условий анализа на аналитический сигнал, что делает фундаментальную связь между регистрируемой интенсивностью спектральных линий определяемых элементов и их концентрацией в металле неоднозначной. Кроме того, в искровом разряде результаты анализа в определенной степени зависят от массы, размеров образцов, качества обработки их поверхности и структурных особенностей металлов, обусловленных термической и механической обработкой.

Большинство из вышеуказанных отрицательных факторов ослаблены или полностью отсутствуют в таком источнике возбуждения спектров, как тлеющий разряд с плоским катодом. Для аналитиков-

практиков он является достаточно новым спектральным источником, хотя первая работа, описывающая общепринятую сейчас конструкцию подобного источника возбуждения спектров, была опубликована Гриммом в 1968 г. [4].

1. Тлеющий разряд постоянного тока

Тлеющий разряд (glow discharge, die Glimmentladung) постоянного тока возникает между двумя электродами при пониженном давлении (10-1500 Па) заполняющего газа [1, 3, 5-8]. Необходимая для зажигания самостоятельного разряда с холодным катодом разность потенциалов составляет несколько сотен вольт, а сила тока - от долей единиц до нескольких сотен миллиампер. Разряд называется самостоятельным, если для его возбуждения, кроме приложения напряжения между электродами, не требуется никаких внешних воздействий на газоразрядный промежуток (например, подогрев катода, облучение газа ионизирующим излучением и т. д.).

В нормальном тлеющем разряде при изменении его разрядного тока до определенной величины плотность тока остается неизменной, так как одновременно меняется площадь разряда на катоде, занятая им (рис. 1). Однако, когда вся поверхность катода уже занята разрядом, то для повышения силы тока необходимо увеличивать приложенное напряжение, чтобы из единицы площади катода вырывать больше электронов. Это приводит к росту плотности тока и возникновению аномального (плотного) разряда. Обычно аномальный тлеющий разряд появляется при повышении силы тока более 10-100 мА (рис. 1).

Несколько упрощенный вид структуры тлеющего разряда представлен на рис. 2, а. В разряде визуально выделяется несколько характерных зон (слоев, областей). Их расстояние от катода определяется числом укладываемых на них длин пробега электронов. В свою очередь, длина пробега электронов обратно пропорциональна давлению в разрядной трубке.

Непосредственно у катода расположено (рис. 2, а) темное прикатодное пространство - зона 1, в котором не происходит возбуждения атомов и по этой причине отсутствует излучение света. Суммарная эмиссия электронов из катода для поддержания горения тлеющего разряда складывается из отдельных актов эмиссии, обусловленных попаданием на катод ионов, возбужденных атомов, быстрых нейтральных атомов, а также фотонов, образующихся в разрядном промежутке. Основной вклад вносит электронная эмиссия под действием положительных ионов. Из катода электроны вылетают с энергией ~1 эВ. Этой энергии недостаточно для возбуждения атомов, поэтому и наблюдается темное прикатодное пространство.

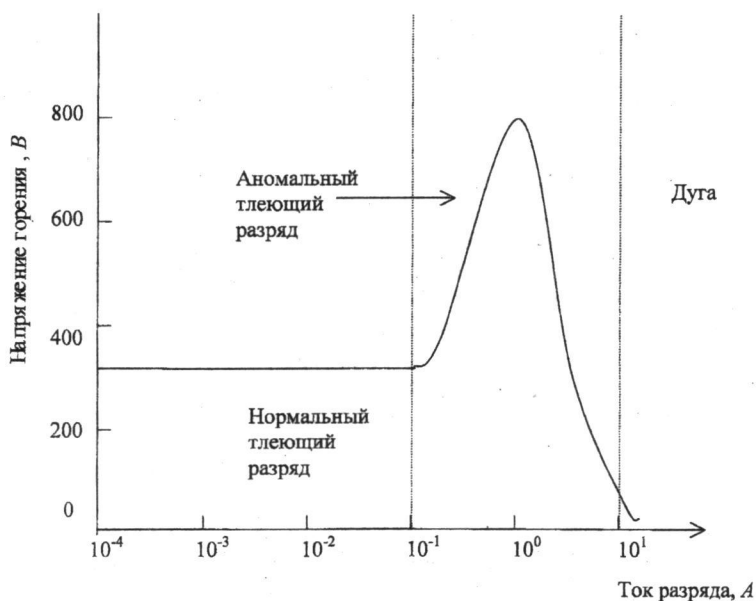


Рис. 1. Фрагмент вольт-амперной характеристики газового разряда в закрытой разрядной трубке

Концентрация положительных ионов вблизи катода очень высока (рис. 2, г) и они создают слой определенной толщины с большим положительным объемным зарядом. Толщина этого слоя газового разряда определяется длиной свободного пробега электронов, эмиттированных катодом, обратно пропорциональна плотности (давлению) газа и обычно составляет $\sim 0,1$ мм. Напряженность электрического поля (рис. 2, б) в этом слое велика, особенно у поверхности катода, и почти линейно спадает до очень малой величины около катодной границы отрицательного свечения. Основное падение потенциала (катодное падение) между анодом и катодом (100-400 В и более) происходит именно в этой области (рис. 2, в).

Под действием электрического поля электроны в темном катодном пространстве ускоряются и приобретают энергию к концу катодного слоя, где электрическое поле слабое. Полученная электронами энергия еще не слишком высока, но она находится примерно в области максимума функции возбуждения атомов электронами. Поэтому на своем дальнейшем пути электроны производят эффективное возбуждение атомов, молекул заполняющего газа, а также ионизацию его атомов. Эту область газового разряда называют областью отрицательного тлеющего свечения (катодного

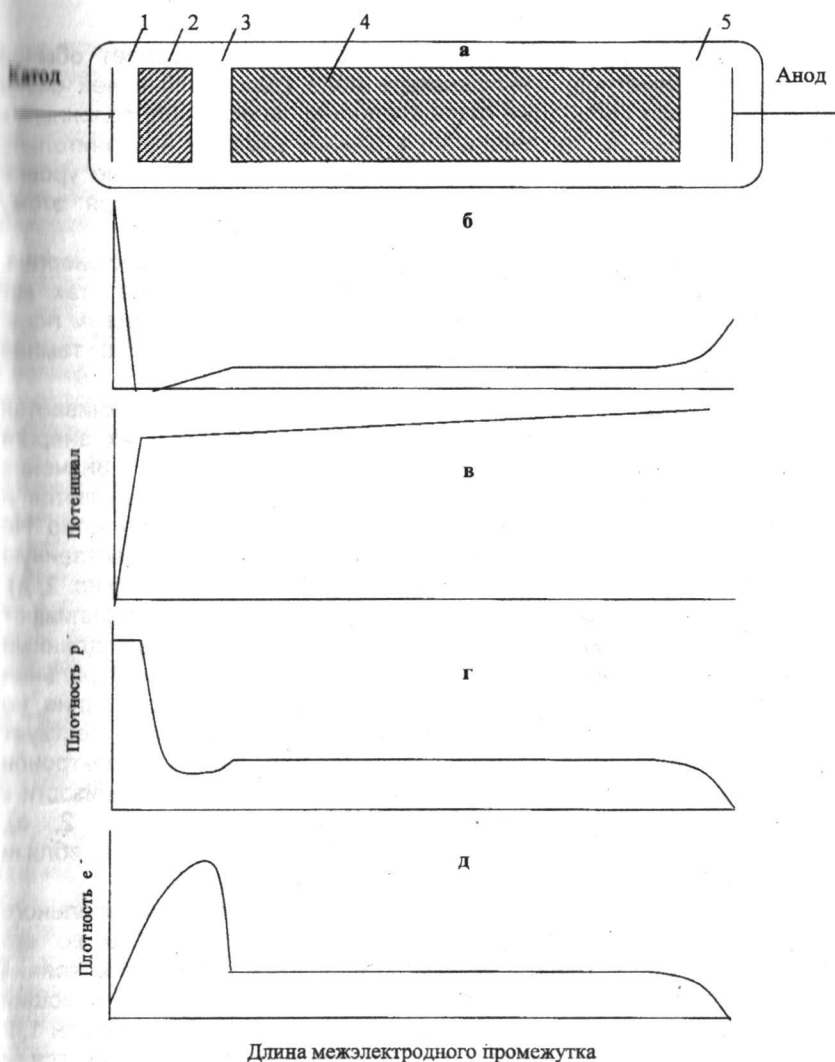


Рис. 2. Основные зоны тлеющего разряда постоянного тока — а; распределение напряженности электрического поля — б, потенциала — в, плотности положительных (p^+) — г и отрицательных (e^-) — д носителей заряда по длине разрядной трубки. 1 — темное прикатодное пространство; 2 — отрицательное тлеющее свечение; 3 — темное фарадеево пространство; 4 — положительный столб; 5 — прианодный слой

свечения) 2 (рис. 2, а). Толщина этой области составляет обычно несколько миллиметров, электрическое поле (рис. 2, б) в ней очень слабое (оно может быть даже отрицательным, то есть направленным к аноду) и изменение потенциала в данной области незначительно (рис. 2, в). Ближе к катоду возбуждаются низкоэнергетичные уровни атомов, а далее – более высокие по энергии. Благодаря этому свечению разряд и получил свое название – «тлеющий».

По мере того как электроны в слое 2 растрачивают свою энергию, акты возбуждения атомов происходят все реже и реже, так как электроны уже не приобретают энергию в слабом электрическом поле. При этом область отрицательного свечения 2 переходит в темное фарадеево пространство 3 (рис. 2, а).

В этом слое 3 продольное электрическое поле увеличивается (рис. 2, б). Электроны продолжают ускоряться полем и их энергия начинает превышать максимум функции возбуждения. Значения сечений возбуждения атомов электронами при этом уменьшаются и свечение газа исчезает. Образуется темное катодное пространство. Но высокая энергия электронов обуславливает преимущественную ионизацию атомов, что приводит к размножению электронов (рис. 2, д). Возникшие ионы двигаются в поле очень медленно и накапливают большой положительный заряд. Поэтому далее следует длинный положительный столб тлеющего разряда – электронейтральная плазменная область 4 (рис. 2, а), где электрическое поле постоянно, но его величина относительно мала (рис. 2, б). Здесь существует слабоионизованная неравновесная плазма, где энергия электронов меньше, чем в темном катодном слое. В непосредственной близости к аноду расположен прианодный светящийся слой 5 (рис. 2, а), обусловленный повышенной энергией электронов, ускоряемых вблизи анода, что создает небольшой подъем потенциала (рис. 2, в).

При уменьшении расстояния катод-анод длина положительного столба разряда 4 (рис. 2, а) может сокращаться вплоть до его исчезновения. Однако дальнейшее сокращение этого расстояния приводит к погасанию тлеющего разряда. Таким образом, тлеющий разряд существует до тех пор, пока есть возможность развития зон 1, 2 и 3 (рис. 2, а). При повышении давления все слои сжимаются и стягиваются к катоду.

В аномальном тлеющем разряде (рис. 1) с повышением силы тока его плотность также возрастает. Этот вид разряда характеризуется следующими явлениями:

- разряд заполняет все поперечное сечение разрядного промежутка;
- напряжение горения возрастает с увеличением силы тока;
- при постоянной силе тока напряжение горения снижается с ростом произведения давления газа на величину межэлектродного промежутка анод-катод;

за пределами области катодного падения напряжения (рис. 2, а и в) образуется плазма.

Тлеющий разряд нашел применение в микроэлектронике для нанесения пленок и травления поверхностных слоев, в технологии производства новых материалов, в качестве источника света (среда для оптических квантовых генераторов и ламп). На основе тлеющего разряда создают плазменные дисплеи [9].

В тлеющих разрядах, применяемых в атомной спектроскопии, используют в основном лишь отрицательное тлеющее свечение – область 2 (рис. 2, а). В области отрицательного тлеющего свечения излучаются линии нейтральных и однократно ионизованных атомов. Границу катодного пятна на образце можно ограничить пластинкой-изолятором с соответствующим отверстием. Радиальное наблюдение излучения из этой области является неудобным из-за малой ширины зоны и сравнительно большого ее диаметра (последнее может привести к реабсорбции излучения). Чтобы эффективно использовать излучение зоны отрицательного тлеющего свечения в атомно-эмиссионном спектральном анализе, Гриммом была предложена оригинальная конструкция разрядной трубки [4], реализующая аксиальный способ наблюдения и измерения эмиссии атомов и называемая теперь «разрядная трубка по Гримму» или «лампа Гримма».

2. Тлеющий разряд по Гримму

2.1. Физические основы

Тлеющий разряд лампы Гримма (рис. 3) формируется в ячейке, стенки которой образуют полый цилиндрический анод и плоский катод [10]. Анализируемый образец 1 – чаще всего дискообразной формы (диаметром обычно не менее нескольких миллиметров; с использованием металлической оболочки возможен анализ проб и меньшего диаметра), с ровной плоской поверхностью, электрически соединенный с катодом 3, устанавливают на расстоянии 0,1-0,5 мм от цилиндрического анода 5 (рис. 3). Одновременно с помощью образца 1 и кольцевой вакуумной прокладки 2 герметично изолируют пространство разрядной ячейки от атмосферы. Производят откачку воздуха из лампы, заполнение ее аргоном или другим газом до давления от единиц до десятков гектапаскаль (10-1300 Па [11]). Устанавливают определенную скорость прохождения газа через разрядную ячейку и на ее электроды подают высокое постоянное напряжение 300-1800 В. В этих условиях над катодом возникает тлеющий разряд. Обычная сила разрядного тока при питании постоянным напряжением составляет до 100 мА (0,1-100 мА [11]).

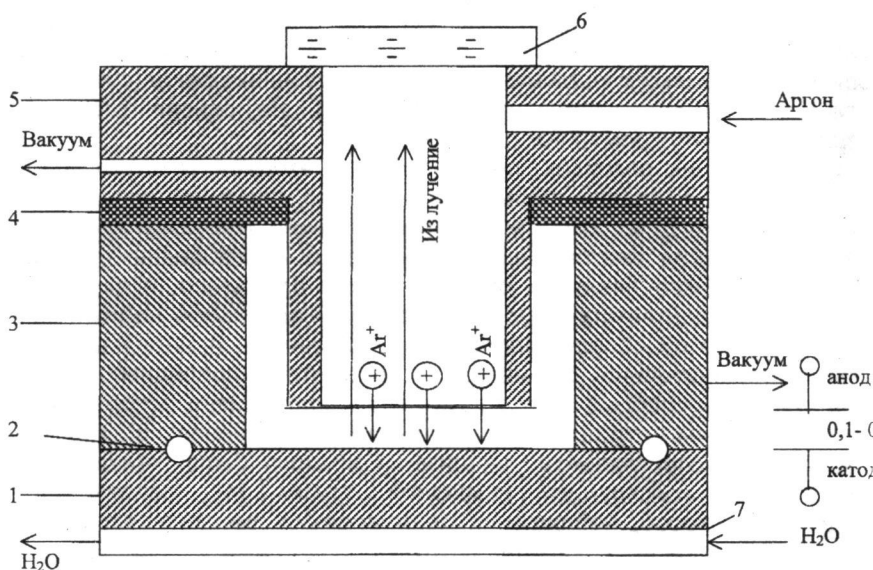


Рис. 3. Разрядная трубка по Гримму: 1 – плоский образец; 2 – кольцевая вакуумная прокладка; 3 – катод; 4 – изолятор; 5 – цилиндрический анод; 6 – выходное окно для излучения; 7 – охлаждающий радиатор

Отрицательное тлеющее свечение возникает внутри полого анодного цилиндра непосредственно над поверхностью катода, который охлаждается присоединяемым радиатором 7 (рис. 3) с проточной водой. Обрабатываемая разрядом поверхность пробы ограничена внутренним диаметром анода и обычно составляет 4-10 мм. Расстояние между катодом и цилиндрическим анодом должно быть выдержано достаточно точно, чтобы торцевая часть анода находилась строго в области катодного падения потенциала, а между катодом и анодом не возникал бы дуговой разряд. Поэтому к точности изготовления и чистоте поверхности электродов предъявляются достаточно жесткие требования. Излучение наблюдают через кварцевое окно 6. Положительный столб тлеющего разряда в лампе Гримма отсутствует.

При малом давлении газа в разрядной ячейке всегда имеется некоторое количество положительно заряженных ионов и электронов. Под действием приложенной к электродам ячейки разности потенциалов электроны быстро двигаются к аноду, а положительные

ионы аргона ускоряются к катоду, бомбардируют поверхность прижатого к катоду образца (рис. 3) и за счет большой собственной энергии выбивают атомы материала катода и производят вторичные электроны. Эти электроны ускоряются от катода и испытывают на своем пути различные столкновения, приводящие к возбуждению и ионизации атомов наполняющего газа, а также распыленных атомов пробы. Возбуждение распыленных атомов возможно также за счет столкновения с атомами и ионами аргона. Столкновительное возбуждение и последующее девозбуждение атомов до низких энергетических уровней путем излучения ответственны за возникновение возбуждения спектральных линии атомов и ионов материала катода, появление свечения плазмы (рис. 3), которое, как уже говорилось выше, и называют собственно «тлеющим разрядом». Ионизационные столкновения производят новые электрон-ионные пары. Ионы снова ускоряются по направлению к катоду, производя вторичные электроны и распыленные атомы, что ведет к новым произвольным столкновениям в плазме. Так возникает самоподдерживающаяся плазма.

Температура газа в тлеющем разряде низка, что обеспечивает, в отличие от искрового разряда, нетермический характер поступления атомов пробы в зону возбуждения спектра за счет катодного распыления поверхности пробы в результате ионной бомбардировки. Положительно заряженные ионы инертного газа, заполняющего трубку, разгоняются в электрическом поле темного прикатодного пространства 1 (рис. 2, а) до энергий ~ 100 эВ и бомбардируют поверхность катода. При соударении с поверхностью их импульс движения передается кристаллической решетке материала катода. Сечение столкновения для атомов инертного газа велико, поэтому бомбардирующий ион проникает на малую глубину или не внедряется в поверхность совсем, отдавая всю энергию при столкновении. Передача импульса движения может происходить по различным направлениям кристаллической решетки за счет каскадных соударений (рис. 4). В результате возникает некоторая вероятность передачи импульса с внутренней стороны поверхности катода одному из приповерхностных атомов. Если величина приходящегося к этому атому импульса достаточна для его отрыва от поверхности, то атом покидает ее и попадает сначала в темное прикатодное пространство 1, а затем в плазму тлеющего разряда (рис. 2, а). Следовательно, процесс атомизации происходит без термического испарения. Эффективность атомизации при этом определяется коэффициентом распыления материала катода — т.е. пробы. Распыленные атомы покидают поверхность катода с начальной энергией ~ 10 эВ. При последующей диффузии от катода их энергия быстро теряется при упругих соударениях с атомами наполняющего газа.

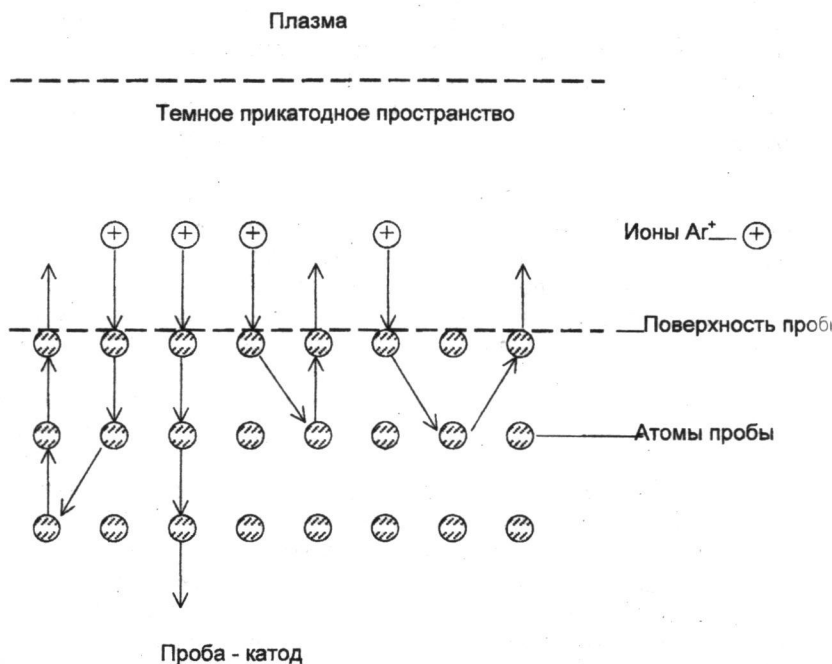


Рис. 4. Схема процесса катодного распыления

Если катод выполнен из испытуемого материала, то мы производим распыление материала пробой (рис. 3) и возбуждаем эмиссионный спектр составляющих его элементов. Это основное использование тлеющего разряда для аналитических целей. Многоэлементный атомно-эмиссионный спектральный анализ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра. Процесс катодного распыления (ионного травления) затрагивает только поверхностный слой пробой: глубина выхода распыленных атомов составляет не более 1 нм. Поэтому данный спектральный источник может использоваться для анализа состава поверхностного слоя и проведения послойного анализа. Непрерывное распыление поверхности анализируемого образца в глубь с одновременной регистрацией интенсивности спектральных линий, излучаемых в плазме тлеющего разряда позволяет получить профили послойного распределения элементов составляющих пробой, по глубине анализируемого образца. Послойное

разрешение при этом составляет менее 0,1 мкм, а полная глубина анализа – десятки микрометров.

Однако плазму тлеющего разряда можно рассматривать как резервуар различных атомов со сложными характеристиками (разные сорта атомов и ионов, атомов и ионов в возбужденном состоянии, электронов, фотонов). Поэтому, в принципе, тлеющий разряд, кроме атомно-эмиссионной спектрометрии, может использоваться и успешно используется для атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектрометрии, а также масс-спектрометрии.

В плазме тлеющего разряда не выполняются условия локального термодинамического равновесия: газовая температура составляет 400-800 К, а температура электронов – (8000-10000) К. Поэтому возбуждение атомов происходит преимущественно за счет столкновения атомов с электронами. Так как газовая температура мала, то вклад лоренцовского и доплеровского уширения в контур излучаемых спектральных линий незначителен. Поэтому в тлеющем разряде излучаются достаточно узкие спектральные линии [6]. Концентрация в плазме разряда атомов, поступающих в результате катодного испускания пробы, мала. Это обуславливает практически полное отсутствие реабсорбции спектральных линий, возможность получения широкого динамического диапазона градуировочных графиков (до четырех порядков величины концентрации) и проведения определения как примесных, так и основных компонентов (до 100 % мас.).

Тлеющий разряд постоянного тока непосредственно применим для анализа компактных электропроводных проб, из которых механически можно просто приготовить плоский образец – катод. Анализ растворов возможен при их нанесении и высушивании тонким слоем на металлическом катоде. Порошкообразные пробы обычно смешивают с большим количеством металлического порошка и прессуют в виде плоских токопроводящих таблеток, используемых в качестве катодов. Иногда дополнительно проводят спекание таблеток. Газы для анализа инжектируют непосредственно в разрядную ячейку. Анализ изоляторов возможен с применением высокочастотного тлеющего разряда (см. раздел 4).

К основным достоинствам тлеющего разряда с плоским катодом как спектрального источника можно отнести следующее [3, 8, 12, 13 и др.]:

- возможность прямого анализа твердых проб (в первую очередь – металлов и сплавов) без перевода их в раствор, что существенно экономит затраты труда и времени;
- большая стабильность разряда в установившемся режиме (~0,5 %), значительно превосходящая стабильность других спектральных источников;
- высокая воспроизводимость результатов анализа;

- возможность использования большей части эмиссии плазмы тлеющего разряда для освещения входной щели спектрометра;
- низкие пределы обнаружения элементов ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % мас.) и наличие разнообразных оперативных возможностей для их улучшения;
- нетермический (механический) характер поступления атомов пробы в разряд;
- полнота поступления компонентов пробы в разряд;
- отсутствие взаимовлияний элементов и меньшее их влияние на режим разряда из-за низкого парциального давления атомов и ионов компонентов пробы по отношению к рабочему газу (скорость поступления компонентов пробы в тлеющем разряде составляет $\sim 0,1$ – 1 мг/мин, в то время как в дуговом разряде постоянного тока – 10 мг/мин);
- хорошие показатели правильности анализа, обусловленные неселективностью парообразования (распыления) и идентичностью состава паров составу пробы;
- малая газовая температура в разрядной ячейке;
- низкая напряженность электрического поля в зоне возбуждения атомов;
- редкие проявления спектральных помех для узких линий тлеющего разряда, что связано с их малым доплеровским уширением и возбуждением в разряде преимущественно атомных линий материала пробы;
- низкий уровень рекомбинационного фона в спектрах и шумов;
- малая величина самопоглощения спектральных линий;
- возможность одновременно определять низкие и высокие концентрации элементов в пробах;
- большой динамический диапазон градуировочных графиков;
- возможность использования малого количества спектральных линий для охвата необходимого полного диапазона концентраций при количественном анализе;
- возможность одновременно определять трудно- и легковозбудимые элементы;
- возможность анализа малых навесок проб $0,01$ – 1 мг;
- малый расход образцов сравнения;
- низкий эффект «памяти» к предыдущим пробам;
- высокая разрешающая способность при определении профиля концентраций элементов по глубине приповерхностного слоя анализируемых проб;
- малый перенос материала на соседние участки поверхности пробы, что позволяет реализовать пространственный анализ и выявление неоднородностей;
- малый расход рабочего газа;

- очень простые операции проведения анализа, что позволяет рутинный анализ проводить операторами не слишком высокой квалификации;
- практическая экологическая чистота приборов тлеющего разряда для аналитических лабораторий;
- низкая степень загрязнения анода продуктами распыления катода позволяет проводить быструю механическую очистку лампы (несколько секунд) и реализовать экспрессный последовательный анализ образцов в различных матрицах.

К основным недостаткам проведения анализа в лампе Гримма первоначально относили [6, 14 и др.]:

- трудоемкость подготовки проб, так как зачастую требуется не только шлифовка, но и полировка проб;
- сложность работы с низкими давлениями газа;
- возможность возникновения короткого замыкания между анодом и катодом из-за перенесения распыленного материала катода;
- длительность экспозиций: 20-60 мин в первых конструкциях ячеек из-за слабой яркости излучения.

Однако данные технические трудности практически уже преодолены. В настоящее время вопросы пробоподготовки отработаны, механизированы, автоматизированы и не представляют особых проблем для аналитиков. Аппаратура поддержания вакуума, подачи газа и механической очистки электродов работает также автоматически и надежно. Длительность экспозиций составляет десятки секунд.

При расширении сферы применения тлеющего разряда по Гримму и возрастания к нему интереса и требований аналитиков на первое место вышли трудности анализа непроводящих проб [10], градуирования при анализе образцов с широким варьированием концентраций матричных элементов и, особенно, при послойном анализе. Можно отметить, что к настоящему времени принципиально решены основные вопросы возможности анализа непроводящих проб, многоматричного градуирования и градуирования при послойном анализе.

Основные проблемы у аналитиков сейчас возникают в связи с отсутствием подходящих образцов сравнения, особенно для непроводящих проб, недостаточной чувствительностью по ряду определяемых элементов, трудностью определения содержания азота, кислорода и водорода в условиях постоянного воздействия насыщенной ими атмосферы.

2. 2. Конструкции спектрального источника

При проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием тлеющего разряда по Гримму аналитики используют,

как правило, конструкции разрядных камер и блоков питания, разработанные и оптимизированные фирмами, изготавливающими прибор. Основные особенности конструкций разрядных камер (рис. 3) указаны в разделе 2.1. Камеры обычно компактны, имеют малые габариты, позволяют легко устанавливать дискообразный или цилиндрический образец, быстро проводить смену образцов.

Отмечено, что разрядная камера для определенных аналитических задач легко конструируется [13]. И действительно, в научной и практической литературе постоянно встречаются разнообразные усовершенствования конструкций лампы Гримма и их блоков питания. Эти разработки позволяют существенно облегчить решение некоторых аналитических задач и, в некоторых случаях, могут быть в дальнейшем использованы для создания коммерческих приборов или приставок к ним. Рассмотрим некоторые примеры.

Обычно в конструкциях ламп тлеющего разряда постоянного тока по Гримму полый анод, выполняющий одновременно роль корпуса устройства, заземляют. В работе [15] предложена новая конструкция лампы, имеющей корпус из непроводящего материала. Это позволяет заземлять любой электрод, легко изменять форму разрядной камеры и расположение электродов в ней, давление рабочего газа, концентрацию электронов в плазме разряда.

В процессе горения тлеющего разряда (обычные мощности составляют 50-300 Вт) на катоде выделяется достаточно много тепла, что может привести к разогреву поверхности катода за время экспозиции на сотни градусов [3]. В случае проб жестких сплавов это может привести к растрескиванию материала в области катодного пятна и изменению разряда. В металлах с низкой температурой плавления и кипения могут наблюдаться микрорасплавления и нарушение режима катодного распыления материала пробы. Это требует эффективного охлаждения пробы с помощью водоохлаждаемого радиатора или массивного металлического диска с высокой теплопроводностью, прижимаемого к анализируемой проводящей пробе. Охлаждение обычно проводят деминерализованной водой (для предотвращения осаждения солей в достаточно узких проходах системы охлаждения), прокачиваемой по замкнутому контуру. Предложены конструкции лампы с более интенсивным, по сравнению с обычными конструкциями, охлаждением катода [16]. Это обеспечивает лучшее поступление компонентов пробы в плазму разряда, меньшее влияние матрицы пробы на результаты количественного спектрального анализа.

Разработана конструкция камеры тлеющего разряда, позволяющая получать концентрационные профили распределения элементов по глубине для образцов в виде трубок непосредственно на внешней стороне их поверхности [17]. В этом случае отпадает

необходимость разрезания и механического выравнивания трубок с целью получения плоской поверхности образца, что может привести к деформированию и разрушению поверхностного (окисленного) слоя, обеспечивает хорошее разрешение по глубине.

Предложена специальная камера с источником тлеющего разряда для определения легких элементов в ядерных материалах [18]. Конструкция камеры обеспечивает защиту персонала и предотвращает возможные загрязнения рабочей среды лаборатории.

Известно, что в плазме тлеющего разряда с плоским катодом прослеживается неоднородность распределения элементов по поверхности образца [4]. Однако локальность такого контроля весьма ограничена, так как процессы диффузии, конвекции и прохождения электрического тока в плазме разряда нарушают первоначальную картину распределения концентрации атомов после катодного распыления. В работах [19, 20] предложена конструкция прибора с возможностью элементного картирования поверхности твердой пробы. В специальной камере тлеющего разряда на образец накладывается маска с отверстиями, в пределах которых функционирует множество индивидуальных микроразрядов, обрабатывающих разные участки поверхности пробы. В течение отдельных циклов измерения может быть различной комбинация открытых и закрытых отверстий масок. Это позволяет спектры индивидуальных локальных разрядов детектировать селективно, как в спектрометрии Адамара [21], и, подвергая их компьютерной обработке, создавать в результате карту распределения элементов по поверхности образца.

Требования к источнику питания тлеющего разряда обязательно включают в себя способность поджигать и поддерживать горение разряда, распылять материал образца до атомарного состояния. Кроме того, в зависимости от используемого метода анализа накладываются требования эффективного возбуждения атомов пробы для получения их эмиссионного спектра или ионизации атомов для создания соответствующего ионного распределения, и поддерживать постоянным (или воспроизводимым во времени) количество этих веществ, генерирующих аналитический сигнал [13]. Для практического применения в рутинной работе аналитиков тип блока питания также должен удовлетворять определенным критериям, включая его стоимость, сложность и природу анализируемых образцов, персональную склонность аналитика к определенным видам тлеющего разряда и др.

Тлеющий разряд постоянного тока был и остается преимущественно используемым, по сравнению с другими типами тлеющих разрядов, в атомно-эмиссионной спектрометрии, так как является наиболее простым, очень стабильным, хорошо регулируемым [13]. На практике уже эксплуатируется множество коммерческих

приборов и приборов лабораторного изготовления для создания тлеющего разряда со стабилизацией тока, напряжения или мощности, что обеспечивает необходимую гибкость работы. Считается, что поддержание постоянной мощности разряда обеспечивает лучшие результаты при проведении количественного элементного анализа.

Наложение на образец магнитного поля напряженностью несколько сот гаусс (до 1 кГс [14]) от постоянных магнитов заставляет плазму тлеющего разряда деформироваться до круговой структуры [22]. Электроны в плазме такого разряда начинают быстрее двигаться по замкнутым кольцевым траекториям, параллельным катоду [3, 23-26]. Это позволяет увеличить длину пути электронов в кольцевой плазме, время пребывания заряженных частиц в плазме, количество возбуждающих и ионизационных столкновений с атомами и, в конечном итоге, повысить эмиссионную яркость источника (до фактора 5) и эффективность ионизации элементов. Следовательно, подобную конструкцию ячейки тлеющего разряда с кольцевым или плоским магнитом (планарный магнетрон) можно использовать при меньшем давлении [24, 27], чем обычный тлеющий разряд, но при той же величине тока. В таких условиях снижается риск возникновения дугового разряда между анодом и катодом, ослабляются требования к скорости вакуумирования разрядной ячейки, обеспечивается значительно большая эффективность распыления поверхности пробы, сокращается время выхода разряда на стабильный режим горения (время «обжига»), достигаются лучшие аналитические характеристики при регистрации спектров атомной эмиссии и масс-спектров. Обычно в подобных конструкциях тлеющего разряда применяют достаточно сильные керамические (Nd-Fe-B) или металлические (Sm-Co [369]) постоянные магниты, устанавливаемые с противоположной стороны тонкого катода (1-3 мм) или между катодом и анодом [14, 23, 26].

Особенно положительное влияние на аналитические характеристики при наложении магнитного поля на образец заметно для парамагнитных материалов [23]. Но в этом случае получается сферическая форма кратера, что не позволяет использовать подобный разряд для послойного анализа. Обычная, близкая к цилиндрической форма кратера прослеживается для ферромагнитных материалов. Напряжение зажигания разряда выше для ферромагнитных материалов и увеличивается при понижении давления газа-наполнителя. На эффективность распыления в магнитном поле, как и в случае обычного тлеющего разряда, влияют давление газа и напряжение между катодом и анодом. Авторы [23] приходят к заключению, что наложение магнитного поля в тлеющем разряде выгоднее применять для парамагнитных материалов.

Найдена эмпирическая формула, связывающая давление рабочего газа, напряжение и ток разряда с наложением постоянного

магнитного поля [26]. Изучено влияние данных операционных параметров тлеющего разряда на интенсивность линий примесей в малоуглеродистых легированных сталях [28]. Авторы [28] пришли к заключению, что основное преимущество наложения постоянного магнитного поля на тлеющий разряд сводится именно к увеличению яркости спектрального источника. Предел обнаружения примесей Ag, В, Cu, Eu и Mg в водных растворах с использованием разряда с наложением магнитного поля снижается в 3-40 раз, по сравнению с разрядом без поля [22]. Но различие в магнитных свойствах проб, по мнению авторов [28], усложняет градуирование и проведение количественного анализа.

Предложена конструкция лампы Гримма с наложением магнитного поля и введением в ячейку дополнительного аксиального или поперечного электрода (триодная лампа) внутри анодного пространства [3]. Это позволяет при постоянных значениях давления рабочего газа и приложенного напряжения значительно (до 2-10 раз) увеличивать анодный ток. В результате возможно увеличение интенсивности спектральных линий до 8 раз при использовании половинной мощности по сравнению с обычным тлеющим разрядом. Однако при этом значительно увеличивается непрерывный фон в спектре.

Очистку внутренней поверхности анода лампы можно производить наложением внешнего магнитного поля или, что обычно делается, с помощью механической фрезы [3].

Возможно создание конструкции прибора, сочетающей тлеющий разряд по Гримму с вводом пробы за счет лазерной абляции или вводом аэрозоля, полученного электрораспылением [29].

Еще одним хорошо известным типом тлеющего разряда является тлеющий разряд в полом катоде, ранее очень широко используемый для высокочувствительного эмиссионного спектрального анализа [1, 2, 5, 6]. Основные его преимущества перед разрядом с плоским катодом (по Гримму) заключаются в существенно увеличенном времени пребывания атомов анализируемой пробы в плазме разряда [30], что обеспечивает более низкие пределы обнаружения и возможность использования малых навесок проб [8]. Но для достижения этих преимуществ необходимо пробу помещать внутрь полого катода, что создает определенные неудобства в работе аналитика.

Для сохранения основных преимуществ указанных двух типов тлеющего разряда (высокой чувствительности в полом катоде и простоты пробоподготовки в разряде по Гримму) предложено использовать плоские массивные металлические образцы с выемкой в виде полого катода (рис. 5, а) или тонкие металлические образцы с накладкой также металлического диска (рис. 5, б), создающие эффект полого катода [31].

Для реализации преимуществ каждого типа тлеющего разряда создана конструкция ячейки, позволяющая работать с одним из них по выбору [32]. Отмечается, что предложенная конструкция позволяет

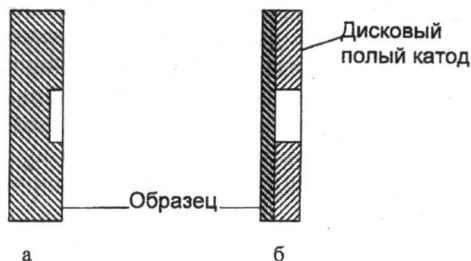


Рис. 5. Создание эффекта полого катода с использованием стандартной лампы тлеющего разряда по Гримму: цилиндрическая выемка в компактном и толстом металлическом образце – а, наложение металлической шайбы на тонкий проводящий образец – б

проводить анализ в присутствии больших количеств водорода, образуемого при выделении и последующем определении As и Sb в виде гидридов. Многофункциональные лампы подобного типа, использующие единый источник питания, позволяют анализировать микрограммовые навески твердых или жидких проб [33, 34].

Осуществлены модернизации конструкции коммерческой лампы Гримма для реализации тлеющего разряда в полом катоде [35]. Изучены характеристики получающегося в этом случае разряда [36]. Возможна трансформация лампы Гримма в лампу с полым катодом с наложением высокочастотного поля [37].

При реализации конструкции лампы тлеющего разряда по Гримму возможен и обратный подход. Например, в [38] для этих целей используют разборные лампы с полым катодом. В этом случае изучаемые образцы сталей для проведения спектрального анализа в виде полых цилиндров запрессовывают в металлическое кольцо.

Создана конструкция лампы Гримма, имеющая три взаимно перпендикулярных окна для выхода излучения [39]. Это позволяет одновременно наблюдать сигналы эмиссии, абсорбции и флуоресценции атомов.

Некоторые легко распыляемые металлы (Ag, Au, Pt, Pd и др.) обнаруживают эффект памяти в тлеющем разряде [40]. Для его исключения при переходе к новым типам проб целесообразна смена анода, если это позволяет конструкция разрядной ячейки. Однако в большинстве других случаев для удаления эффекта памяти вполне

достаточно обязательной механической очистки поверхности анода фрезой при смене пробы, что требует малых затрат времени (секунды).

Серьезное внимание уделяется усовершенствованию блоков питания, особенно с целью снижения длительности переходных процессов в них и соответствующего повышения точности анализа [41]. Наложение вспомогательного разряда с помощью дополнительного электрода («усиленный разряд») [3], модулирование напряжения питания на разных уровнях (использовано 400 и 700 В [42], 370 и 670 В [43]) в сочетании с применением цифрового синхронного усилителя аналитических сигналов, настроенного на частоты модуляции, позволяет, например, усилить интенсивность эмиссии атомов, устранить спектральные помехи на аналитические линии со стороны линий аргона достаточно простым вычитанием. Последнее обусловлено тем, что при низких напряжениях питания возбуждается излучение только спектральных линий аргона, в то время как при более высоком напряжении – спектральных линий аргона и компонентов пробы. Возможные варианты блоков питания с различными видами напряжений и модуляций, которые могут найти применение для возбуждения тлеющих разрядов, и их сочетаний с разнообразными селективными усилителями сигналов весьма многочисленны, как и задачи аналитиков, и несомненно будут развиваться дальше.

Наиболее распространен в аналитической практике тлеющий разряд постоянного тока [10]. Однако этот вид разряда практически нельзя использовать для атомно-эмиссионного спектрального анализа непроводящих материалов (изоляторов). Если включить непроводящую пробу как катод, то при бомбардировке ее положительно заряженными ионами на поверхности пробы очень быстро накапливается заряд. Этот поверхностный заряд будет взаимодействовать с падающими ионами и предотвращать бомбардировку поверхности пробы положительными ионами. Распыление материала пробы быстро прекратится. Разряд постоянного тока имеет также некоторые ограничения по вкладываемой мощности, возможностям регулирования соотношения сигнал/шум и сигнал/фон, величине разрешения при анализе по глубине слоя и др.

Для существенного расширения аналитических возможностей источника тлеющего разряда по Гримму была изучена возможность применения других способов питания разряда. В настоящее время в аналитической практике применяется три основных типа разряда:

- тлеющий разряд постоянного тока;
- высокочастотный (радиочастотный) тлеющий разряд;
- микросекундный импульсный тлеющий разряд.

Особенности высокочастотного и микроимпульсного тлеющих разрядов рассмотрены далее в соответствующих разделах. Возможны комбинации указанных типов тлеющего разряда с магнитным полем, микроволновым воздействием, лазерной абляцией и др. Это

обеспечивает, в общем случае, гибкость управления, возможность анализа с использованием тлеющего разряда широкого ассортимента образцов: металлы, полупроводники, изоляторы, тонкие пленки растворов, газы, органические вещества.

Разработана лампа тлеющего разряда с гелиевой атмосферой и алюминиевым катодом, работающая при напряжении 5 кВ [44] или 10 кВ [45]. В этом случае электроны, эмиттируемые из катода, резко ускоряются в области катодного падения потенциала и приобретают очень высокую энергию. Быстрые электроны в таких разрядах составляют не менее 50 % всех электронов и используются для получения рентгеновского излучения. Подобные тлеющие разряды являются простым и удобным источником электронов для рентгеноспектрального анализа, например, Fe-Mo сплавов [44].

2.3. Катодное распыление материала пробы

Процесс катодного распыления материала пробы можно считать наиболее важным для тлеющего разряда, как техники атомно-эмиссионного анализа компактных проб. Стадия распыления является непосредственно атомной по своей природе, так как аргоновые ионы, бомбардирующие поверхность пробы, проникают только в несколько атомных слоев, теряя полностью свою энергию. Индивидуальные атомы поверхности могут быть распылены, если энергия их связи внутри матрицы пробы меньше, чем передаваемая энергия столкновения. Преимущественно продуктами распыления являются одиночные атомы [46], но в гораздо меньшей степени могут распыляться димеры и кластеры с большим числом атомов. Распыленные атомы могут быть использованы для генерирования аналитических сигналов в четырех методах анализа: атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектроскопии, а также масс-спектрометрии [13].

При катодном распылении имеет значение перенос высокоэнергетических частиц (атомных ионов рабочего газа) до твердой фазы, непосредственно распыление и преимущественное направление распыления [14]. Электронно-микроскопическое изучение процессов переноса материала в тлеющем разряде постоянного тока подтвердило, что поступление пробы в разряд происходит нетермическим путем [47]. Таким образом, катодное распыление возможно практически для любого элемента, внедренного в твердую матрицу пробы [46]. Например, тугоплавкие элементы типа Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir и Th имеют скорость катодного распыления, сравнимую с более легкоплавкими металлами, типа Ag, Cu и Au (различие не более фактора 5) [46]. Можно при этом отметить, что давление паров металлов над Ag и W при температуре 2000 К

увеличивается на фактор $\sim 10^{13}$. Отделение распыления (пробоотбора) от процесса возбуждения спектральных линий позволяет значительно снизить влияние физических и химических свойств (химического и структурного состава) пробы на результаты количественного анализа [12, 47].

Операционные параметры разряда (давление разрядного газа, напряжение и ток разряда, тип матрицы образца и род рабочего газа) влияют на скорости распыления материала катода (скорость эрозии) и проникновения разряда в тело катода (углубление кратера) [48]. Количество распыленного материала оценивают обычно по произведению распыленного объема пробы (исходя из размера катодного пятна на поверхности пробы, измеренного профилометром) на плотность материала пробы [49] или непосредственно по изменению массы образца.

Распыление поверхности пробы происходит при низком давлении рабочего газа. Для фиксированной мощности разряда скорость распыления в тлеющем разряде постоянного тока заметно снижается с ростом давления рабочего газа [50] (рис. 6). Установлено, что в диапазоне давлений 400-2000 Па скорость распыления материала катода в тлеющем разряде обратно пропорциональна корню квадратному из давления газа P [3]

$$dm/dt = c (1/P^{1/2}),$$

где m — масса распыленного материала; t — время распыления; c — константа для данного материала матрицы пробы. Однако в радиочастотном разряде наблюдается обратный эффект [50]. При постоянном давлении газа скорость распыления материалов увеличивается с ростом атомной массы рабочего газа: $\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr}$. Присутствие примесей воды в аргоне выше 10 млн^{-1} уже снижает эффективность катодного распыления [51].

Изменение мощности разряда W прямо влияет на скорость распыления [3]

$$dm/dt = k W,$$

где k — константа для данного материала матрицы пробы. Плотность атомов образца в плазме увеличивается с ростом напряжения разряда [52]. Для металлов и сплавов скорость распыления может быть так же описана, как

$$dm/dt = a I (U - U_0),$$

где I и U — ток и напряжение разряда; a и U_0 — константы для данного материала [3].

Авторы [14] отмечают, что действие некоторых операционных параметров на процесс распыления еще изучено слабо, иногда не совсем понятно, а поэтому пока плохо управляемо. Например, известно, что скорость газового потока в тлеющем разряде сильно влияет на скорость распыления материала пробы [14]. Вариации

величины газовых потоков для различных диаметров сопел приводят к разным скоростям распыления. Однако вопрос со способом направления потока рабочего газа на образец окончательно еще не

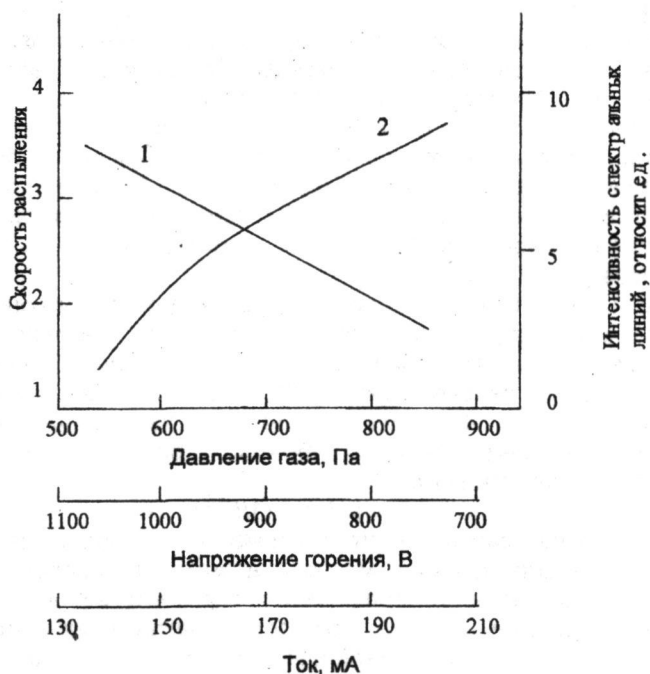


Рис. 6. Характер изменения интенсивности спектральных линий (1) и скорости распыления материала (2) в зависимости от давления газа при постоянной мощности тлеющего разряда постоянного тока

решен, хотя имеются некоторые эффективные разработки (см. раздел 2.5). До настоящего времени отсутствует ясность в том, при каких операционных условиях желаемое направление распыления может быть главным и можно ли это использовать для улучшения характеристик анализа [14].

При одинаковой мощности тлеющего разряда условия распыления разных матриц проб (например, Ag, Cu, Ni, Co, Fe и их сплавы) близки, так как определяются энергией распыляющих атомных ионов рабочего газа, которая не зависит от природы материала катода [53]. Поэтому скорость распыления не зависит от атомной массы определяемого элемента и типа его химической связи в материале пробы [3]. Но скорость распыления зависит от кристаллической

структуры, твердости материала матрицы проб и для наиболее распространенных материалов, распыляемых в атмосфере аргона, она может быть расположена в следующей последовательности:

$C < Al < Fe < \text{сталь} < Cu < Cu-Zn < Zn$,

что вполне объясняется теорией катодного распыления [3]. Скорость распыления стали в тлеющем разряде линейно возрастает со снижением ее твердости [54]. Отмечено, что скорость распыления металлов высокой чистоты очень быстро снижается с повышением их степени чистоты. Например, скорость распыления Au (99,999 % мас.) составляет только одну десятую от скорости распыления Au (99,99 % мас.) [3].

Соотношение скоростей распыления двух разных металлов можно найти по относительной интенсивности атомных спектральных линий этих элементов [53]. Однако такие соотношения зависят от операционных условий анализа, так как одновременно изменяются характеристики возбуждения спектров. Например, в сплаве Ag-Cu соотношение интенсивностей атомных спектральных линий меди и серебра уменьшается с повышением напряжения и силы тока разряда [55].

Структура поверхности сплавов играет важную роль при определении длительности промежутка времени до начала режима стабильного распыления [55] – длительности «обжига». Отмечено, что высокая скорость распыления структурных компонент белого и графитированного чугуна создает трудности для проведения количественного анализа [56]. Однако после достижения некоторого устойчивого режима горения тлеющего разряда (после проведения «обжига») никаких существенных различий в атомно-эмиссионных сигналах определяемых элементов между белым и графитированным чугуном не наблюдается. По мнению авторов, для достижения этого режима необходимо длительное время «обжига» и операционные условия анализа, обеспечивающие высокие скорости распыления [56]. Авторы также отмечают, что в искровом разряде структурные матричные влияния развиты настолько сильно, что делают анализ графитированного чугуна с использованием искрового разряда невозможным.

Для снижения влияния структуры стали на результаты определения углерода рекомендуется повышать температуру образца до 400-500 °C [54]. Графит, присутствующий в виде достаточно крупных включений, имеет существенно меньшую скорость распыления в тлеющем разряде, чем другие структурные компоненты графитированного чугуна, что вызывает эффект влияния структуры матрицы на результаты количественного анализа [57]. Относительная поверхность образца, покрытая углеродом, изменяется во время горения разряда, что ведет к изменению эмиссионного сигнала атомов

углерода. Подобное явление присуще и другим многокомпонентным системам с различной скоростью распыления структурных составляющих, что должно учитываться при проведении количественного анализа [57]. Установлено, что углерод из чугуна распыляется тлеющим разрядом не только в виде атомов, но и в виде кластеров [58].

Таким образом, необходимо помнить, что, поскольку скорость распыления материалов проводящих проб составляют ~ 1 мкм/мин, то, при использовании обычно применяемых экспозиций (десятки секунд) результаты определений могут быть сильно зависимы от наличия в материале пробы крупных неоднородностей (дендриты, включения). Например, в случае гиперэвтектических сплавов размер зерен может составлять миллиметры, что несомненно может повлиять на зависимость интенсивности спектральных линий от времени распыления [3].

При анализе алюминиевых сплавов интенсивность спектральных линий меняется во времени, что также связано с различием селективности распыления различных крупных фазовых составляющих последовательно попадающих в зону воздействия разряда. Кроме того, снижение общей эффективности распыления сплава во времени может быть обусловлено избирательным выделением атомов одного элемента на кристаллах другого. Такой эффект, по мнению авторов [55], наблюдается для сплава Ag-Cu.

Наблюдается дрейф электрических характеристик разряда при последовательном распылении материала по глубине пробы, что связано с изменением химического состава пробы [59]. Если поддерживать постоянным рабочий ток, то меняется напряжение разряда, а при стабилизации напряжения происходит изменение разрядного тока. Величина и направление дрейфа тока разряда зависят от эффективности вторичной электронной эмиссии распыляемого слоя [59]. Дрейф электрических характеристик разряда в этом случае дополнительно приводит к изменению интенсивности спектральных линий определяемых элементов. Однако коррекция дрейфа интенсивности спектральных линий изменением давления рабочего газа неправомерна [59]. Отмечается, что при постоянном давлении рабочего газа изменение интенсивности спектральных линий мало при стабилизации напряжения разряда и значительно при фиксировании значения тока разряда.

Повышение скорости распыления однозначно приводит к возрастанию аналитического сигнала в атомно-абсорбционной спектроскопии, но увеличенный ввод определяемого элемента в плазму разряда не может быть преобразован в очень высокий сигнал атомной эмиссии [14]. Это связано, в первую очередь, с перераспределением энергии на атомные и ионные состояния.

ментов. Кроме того, при увеличении скорости распыления возрастает интенсивность нерезонансных спектральных линий, а для резонансных линий может наблюдаться самообращение.

Скорости распыления различных сплавов в постоянно-токовом и высокочастотном тлеющих разрядах имеют один порядок величины [60]. Лучшие коэффициенты корреляции интенсивности спектральных линий со скоростью распыления прослеживаются для тлеющего разряда постоянного тока [60].

4. Влияние основных операционных параметров

Аналитический атомно-эмиссионный сигнал зависит от всей совокупности рабочих условий тлеющего разряда:

- напряжения питания лампы и силы тока через нее;
- давления и состава газа - носителя разряда;
- количества и состава присутствующих в газе молекулярных примесей;
- времени предварительного «обжига» пробы;
- конструкции разрядной ячейки в целом;
- геометрии катода и качества обработки его поверхности;
- массы катода и материала, из которого он изготовлен;
- способа и глубины охлаждения катода;
- местоположения измеряемой аналитической зоны вблизи плоского катода и др.

В этом разделе мы рассмотрим влияние только основных операционных параметров разряда (напряжение и ток горения, давление рабочего газа, время предварительного «обжига» пробы), которыми может управлять оператор в любом приборе с тлеющим разрядом (контролируемые параметры). Влияние остальных операционных параметров рассмотрено более подробно в соответствующих разделах обзора.

В зависимости от используемого давления аргона для питания разрядной ячейки в случае проведения атомно-эмиссионного анализа необходимо напряжение от 500 до 2000 В при мощности около 100 Вт. Для метода масс-спектрометрии, имеющего гораздо большую чувствительность, требуется существенно меньшая мощность тлеющего разряда: 1-3 Вт [13].

Для данного сорта газа такие операционные параметры тлеющего разряда, как давление газа, напряжение и ток тлеющего разряда, являются взаимосвязанными: установка значений двух из указанных параметров определяет значение третьего [3]. Поскольку существует такая взаимозависимость, то при практической эксплуатации тлеющего разряда необходима хорошая стабилизация

этих параметров. Мнения о том, какие из параметров нужно устанавливать при задании режима разряда, расходятся.

С физической точки зрения, напряжение разряда и давление газа, определяющие длину свободного пути электронов, должны быть заданы при проведении анализа на постоянном уровне, чтобы энергия распыления и возбуждения частиц оставались постоянными [3]. В этом случае значение тока разряда варьируется и, следовательно, изменяется плотность ионов в разряде и количество распыленного материала. При стабилизации тока разряда устанавливается постоянное количество перенесенных в плазму зарядов распыленного материала катода в единицу времени, что определяет необходимое время измерения конкретного слоя пробы, но случайные изменения напряжения горения сильнее влияют на результаты измерений.

Изучено влияние природы и давления рабочего газа, напряжения и тока горения на аналитические характеристики тлеющего разряда в эмиссионном варианте: величину самопоглощения спектральных линий, температуру катода, скорость распыления, качество кривых многоматричной калибровки, результаты количественного валового и послыйного анализа составов проб [15, 61, 62]. Установлено, что напряжение и ток разряда оказывают большее влияние на интенсивность спектральных линий, чем давление рабочего газа [61, 63].

Эмиссия спектральных линий увеличивается с ростом тока и снижается с ростом напряжения и давления [63]. Однако есть данные, что интенсивность спектральных линий материала катода и примесей увеличивается с ростом рабочего напряжения [64]. При использовании модуляции напряжения можно значительно повысить эффективность распыления пробы, уменьшить спектральный фон и повысить соотношение сигнал/фон в 20-50 раз [65].

Считается, что нестабильность тока и напряжения оказывает большее влияние на результаты анализа, чем относительно одинаковое изменение рабочего давления газа. Достижение постоянных значений указанных параметров улучшает результаты анализа [61]. Оптимальные условия анализа бинарных сплавов Cu-A (0,5-99,5 % мас. каждого элемента) получены для стабилизированного напряжения питания и постоянного давления аргона [66].

Особенно сильное влияние контролируемых параметров проявляется при так называемом «многоматричном анализе» (широкое варьирование концентраций матричных элементов) с использованием малого числа образцов сравнения. Необходимо стабилизировать режимы по току и напряжению при одновременном поддержании постоянного давления газа для любого вида анализов с использованием тлеющего разряда [61]. Эксперименталь-

установлено [3], что лучшие результаты анализа достигаются, когда давление рабочего газа и мощность разряда поддерживаются постоянными. При поддержании постоянной мощности разряда с увеличением давления газа происходит возрастание разрядного тока и снижение напряжения. Таким образом, мощность разряда является относительно независимой от вариации давления рабочего газа (рис. 6) [3].

Стабилизация рабочих параметров тлеющего разряда является непременным условием получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала. На первый взгляд в тлеющем разряде это достаточно трудно выполнить, так как при переходе от одного параллельного анализа к другому необходимо разгерметизировать разрядную ячейку, сменить анализируемый образец или переместить место его катодного пятна, вакуумировать лампу, заполнить ее новой порцией чистого рабочего газа до заданного давления, установить заданную скорость его потока между трубкой и системой рециркуляционной очистки, подать определенное напряжение. Однако в современных приборах данные операции автоматизированы и выполняются с высокой точностью в течение короткого промежутка времени (десятки секунд).

Интенсивность спектральных линий примерно пропорциональна квадрату силы тока. Это обусловлено тем, что от силы тока разряда зависит эффективность двух последовательных процессов: распыление атомов пробы и возбуждение спектра распыленных атомов. Изменение эффективности распыления с ростом величины тока для разных материалов является различным. Относительная интенсивность спектральных линий элементов в конкретной пробе с изменением силы тока может меняться достаточно сильно. При увеличении разрядного тока воспроизводимость результатов анализа обычно ухудшается [8].

Интенсивность спектральных линий Fe и C возрастает с ростом мощности тлеющего разряда и зависит от структуры изучаемых чугунов (белый, серый и ковкий) [58]. Сила тока разряда при постоянном приложенном напряжении также зависит от структуры чугунов. Кроме того, на значение тока разряда влияет содержание углерода в чугуне, структура углеродсодержащего соединения, геометрические размеры и формы графитовых включений. В некоторых случаях можно составить эмпирическое уравнение, связывающее напряжение, ток и состав образца, что позволяет определять концентрации элементов в однотипных образцах (например, медные сплавы, стали и др.) [52].

Распыление поверхностных слоев пробы в тлеющем разряде ведет к постепенной очистке поверхности катода, удалению таких ее загрязнений, как оксиды, пары воды и остатки масла из вакуумной системы [13]. Следовательно, тлеющему разряду необходим некоторый индукционный период, составляющий, в зависимости от типа образца и

операционных условий анализа, от нескольких секунд до минут. После этого устанавливается постоянный режим, обеспечивающий стабильное значение аналитического сигнала для гомогенной пробы.

Например, при анализе белых, серых и ковких чугунов установлено, что интенсивность атомных и ионных линий железа растет со временем «обжига» пробы. Для атомной линии углерода наблюдается со временем постепенное снижение интенсивности до постоянного уровня. Поэтому для анализа рекомендуется использовать большее время предварительного «обжига» (100 с) [58]. Структура сплава Cu-Al (1-12 % мас. Al) заметно влияет на относительную интенсивность линий меди и алюминия, но это влияние заметно снижается спустя 100 с предварительного «обжига» сплава [67]. Подобные особенности отмечены и для многих других видов проб. Поэтому при разработке методик анализа валового состава конкретных материалов необходимо обращать особое внимание на выбор оптимального времени предварительного «обжига» проб.

2.5. Атмосфера разряда

Тлеющий разряд зажигается и горит непрерывно в атмосфере рабочего газа. Тип газа играет особую роль в характеристиках тлеющего разряда, так как определяет процесс распыления материала пробы (скорость распыления, форму кратера, глубину разрешения), механизмы возбуждения и ионизации атомов в плазме тлеющего разряда, хотя последнее еще не всегда пока полностью нашло объяснение [68]. При изменении рабочего газа меняется вольт-амперная характеристика тлеющего разряда, что приводит к вариации энергии частиц в его плазме [3].

Рабочий газ постоянно прокачивается через разрядную ячейку с определенной скоростью (обычно до 500 см³/мин). Это необходимо для отвода тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока через ячейку, предотвращения повышения температуры самого газа в ячейке и стенок разрядной камеры [7], стабилизации разряда. С увеличением скорости прокачивания газа повышается напряжение горения, что говорит об увеличении потерь носителей заряда, которые могут быть компенсированы повышенной ионизацией [7].

Наиболее легко тлеющий разряд зажигается и горит в атмосфере благородных газов [14]: аргона, неона [14, 69-73], гелия [14, 69, 74-81] или их различных смесей. Во всех коммерческих приборах применяется аргон, и большинство исследовательских работ по тлеющему разряду выполнено с аргоном. Это обусловлено тем, что аргон позволяет наиболее компромиссно сочетать основные требования к рабочему газу в тлеющем разряде по атомной массе газа (необходимо для эффективного распыления проб), первому потенциалу ионизации

атомов (необходимо для эффективного возбуждения спектров) и стоимости (необходимо для удешевления эксплуатации прибора). Обычно допустимые требования по содержанию примесей в аргоне следующие: $O_2 < 5 \text{ млн}^{-1}$, $H_2O < 10 \text{ млн}^{-1}$, $CO_2 < 0,5 \text{ млн}^{-1}$, $H_2 < 0,5 \text{ млн}^{-1}$, $N_2 < 70 \text{ млн}^{-1}$. Применяемые давления рабочего газа для аргона составляют 10-1300 Па, для гелия – (70-5000) Па [11]. Повышение давления газа, как правило, снижает мешающее влияние матрицы пробы [16].

Установлена сильная зависимость характера спектров материала катода от природы рабочего газа [70]. Неоднократно отмечается, что структура энергетических уровней рабочего газа оказывает существенное влияние на возбуждение спектральных линий веществ, вводимых в тлеющий разряд [70]. Например, интенсивность эмиссии некоторых групп линий железа в спектральной области менее 190 нм особенно сильно зависит от природы используемого плазменного газа, что объясняется особенностями переноса заряда во время столкновений между атомами железа и газа [69]. При разряде в атмосфере азота спектры Ag (первый потенциал ионизации 7,57 эВ), Al (5,98 эВ), Cu (7,72 эВ), Zn (9,39 эВ) и других элементов практически не содержат ионных линий, а интенсивность атомных линий с энергией возбуждения более 6-7 эВ очень мала [71]. В аргоновом разряде наиболее интенсивны атомные линии [3] и появляются слабые ионные линии [71]. При добавлении к аргону (15,76 эВ) неона интенсивность ионных линий меняется мало, но повышается интенсивность атомных линий [71].

В чистом неоне (21,56 эВ) ионный спектр становится более сильным, интенсивность некоторых ионных линий может существенно превышать интенсивность атомных линий [70], возбуждаются ионные линии Pb (7,41 эВ) и Bi (7,28 эВ) [71]. Неон обеспечивает получение более интенсивных атомных спектров S (10,36 эВ), Se (9,75 эВ) и Te (9,01 эВ), чем аргон и смесь аргона с гелием [72]. Однако отмечено, что иногда интенсивность некоторых линий металлов в тлеющем разряде в аргоне может быть существенно выше, чем в неоне. Это объясняется селективным возбуждением определенных энергетических уровней атомов и ионов данных элементов метастабильными атомами аргона. Рассматривается возможность возбуждения ионных линий переносом заряда в результате столкновения ионов неона с атомами Pb и Bi [71]. Скорость катодного распыления в неоне практически в два раза ниже, чем в аргоне [73], что соответствует различию их атомных масс.

Значительное повышение интенсивности атомных линий может быть получено при использовании смесей He-Ar, что связано с очень высоким потенциалом ионизации He (24,58 эВ). Например, смесь аргона-гелий применяют для повышения чувствительности определения углерода в стали [82] (в три раза по сравнению с аргоном), так как

линии углерода обладают высокой энергией возбуждения. Предполагается, что возбужденные ионы гелия и его метастабильные атомы имеют большую внутреннюю энергию, что повышает эффективность возбуждения атомов углерода [82].

При разряде в чистом гелии происходит увеличение эмиссии некоторых ионных линий примесного аргона, возбуждаемых, предположительно, за счет столкновения с метастабильными атомами гелия [78]. В то же время наблюдается, например, не увеличение, а снижение интенсивности спектральных линий Na II [77]. Однако в гелиевой плазме тлеющего разряда достигается лучшая чувствительность определения Cu и Al в железных сплавах по ионным линиям, возбуждаемых, по-видимому, резонансным переносом заряда при столкновениях [76]. Отмечается, что атомные линии элементов лучше возбуждаются в аргоне, чем в гелии.

Хотя разряд в гелии хорошо зажигается и горит стабильно, но использование гелия в качестве рабочего газа, по мнению авторов работы [73], неприемлемо для целей атомной спектрометрии твердых проб, так как создается низкая плотность атомных паров из-за малой скорости катодного распыления. Тем не менее, разряд в гелии с высокочастотным питанием успешно применяется для анализа подобных проб [80, 81]. В [80] отмечается, что сочетание атмосферы гелия с гибкостью высокочастотного источника обеспечивает возможность регулирования скорости распыления пробы и возбуждения спектров эмиссии в широких пределах.

Свойства гелиевого тлеющего разряда наиболее полезно проявляются при анализе газообразных проб. Например, успешно регистрируются эмиссионные спектры хлора в галогенуглеводородах при высокой стабильности разряда в течение нескольких часов [79].

Отмеченные выше основные особенности действия различных газов достаточно хорошо согласуются, по нашему мнению, с энергиями ионизации и атомными массами N , Ar , Ne и He .

Многие исследователи изучают возможность применения для целей атомно-эмиссионной спектрометрии тлеющих разрядов на смешанных газах. Обзор этого направления исследований опубликован в 2001 г. [68]. Основное внимание уделяется смесям Ar-He , Ar-O_2 , Ar-N_2 , Ne-He и $\text{N}_2\text{-He}$. Авторы заключают, что использование в тлеющем разряде плазмы смешанных газов не всегда оказывает положительное влияние на аналитические характеристики, однако в некоторых случаях может быть достигнут благоприятный эффект. Изучение механизма возбуждения и ионизации атомов в тлеющих разрядах со смешанными газами может привести к улучшению пределов обнаружения в атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии [68].

Наиболее часто рассматривается действие в тлеющем разряде смесей инертных газов с кислородом, азотом и водородом, так как эти

элементы входят в примесный или основной состав многих проб, подлежащих анализу. Изучено влияние примесей кислорода и азота в аргоне на величину аналитического сигнала при атомно-эмиссионном анализе кислород- и азотсодержащих материалов [83], а также чистых металлов [84]. Наблюдается уменьшение скорости распыления металлов при увеличении концентрации азота и кислорода в аргоне (проверен диапазон 0-3 % объем.) [84]. Авторами обсуждены процессы, ответственные за это явление. Отмечено, что оба газа могут инициировать химические реакции в плазме, что может привести к снижению концентрации атомов других определяемых элементов в плазме разряда [83]. Установлено, что подобные влияния могут проявляться уже при содержании газов в аргоне выше 0,1 % об. В зависимости от природы определяемого элемента может наблюдаться усиление или ослабление интенсивности его спектральных линий [83, 85].

По данным авторов [86] уже малые количества кислорода значительно изменяют характеристики аргонной плазмы, так как наблюдается сильное гашение эмиссии распыленных атомов пробы и аргона. Возможность подобного отрицательного эффекта необходимо, по видимому, обязательно учитывать при проведении количественного анализа кислородсодержащих матриц.

При добавлении даже малых количеств водорода к аргону наблюдается появление непрерывного эмиссионного фона, особенно в области 220-240 нм, и молекулярных полос гидридов элементов, составляющих пробу, и снижение интенсивности спектральных линий всех элементов (материала пробы и плазмообразующего газа) [87, 88]. Найдено, что изменения интенсивности спектральных линий различны для атомов и ионов меди, атомов и ионов аргона [89]. Только для кремния отмечено повышение эмиссии атомов [88]. Даже малые примеси водорода к аргону ухудшают разрешение по глубине при проведении послойного анализа [89]. Вольт-амперная характеристика разряда в чистом водороде имеет максимум [90]. Это типично для аномального тлеющего разряда, переходящего в дуговой разряд, что противоположно разряду в аргоне [90]. Наличие максимума вольт-амперной характеристики объясняет увеличение самораспыления анодного материала в разряде при высоких токах.

Таким образом, примесные содержания кислорода, водорода и паров воды в составе рабочего газа и пробы очень сильно влияют на результаты количественного анализа. Поэтому для снижения степени их влияния используют чистый рабочий газ или замкнутую циркуляционную систему очистки газов, принимают специальные меры против загрязнения поверхности пробы указанными примесями (см. раздел 2.6).

Добавки водорода к неону при одинаковых условиях тлеющего разряда не вызывают появления непрерывного фона; ослабление интенсивности спектральных линий происходит в существенно меньшей степени (или даже вообще не заметно), чем в случае аргона, а для кремния вновь отмечено повышение эмиссии атомов [87]. Соотношение интенсивностей спектральных линий в случае смеси Ne-H₂ отличается от наблюдаемого для смеси Ar-H₂. По мнению авторов [87] все это подтверждает, что процесс эффективного гашения метастабильных уровней атомов аргона (11,55 и 11,72 эВ) приводит к Пеннинговскому возбуждению молекул водорода с последующим разрушением до атомарного состояния с излучением континуума. Поскольку в неоне подходящих энергий метастабилей нет, то это и ведет к различию наблюдаемых эффектов.

Авторы [87, 88] приходят к очень важному выводу, что одинаковые явления в аргоне и неоне наблюдаются, когда водород вводится вместе с рабочим газом или находится в образце. В присутствии водорода происходит также изменение условий катодного распыления материала пробы [87]. Влияние добавок азота и кислорода к аргону (газы, нитриды, оксиды), по мнению авторов [88], может привести к подобным типам эффектов и нуждается в дальнейшем исследовании.

Большое значение имеет способ подачи рабочего газа в ячейку тлеющего разряда. Например, при использовании в ячейке анода с поллой стенкой, через которую подается рабочий газ, происходит повышение эффективности распыления материала катода [73]. Дополнительный подвод аргона к поверхности катода через 6 узких сопел в аноде (суммарная скорость подачи аргона 200 мл/мин) увеличивает скорость эрозии практически в три раза, однако при этом происходит снижение интенсивности спектральных линий материала катода (Cu) [91]. Добавочный поток рабочего газа, направленный параллельно поверхности катода, предотвращает осаждение примесей из него в виде пленки на поверхность катода [92]. Это очень важно в случае определения в пробах низких содержаний углерода в условиях возможности загрязнений от примесей органических веществ в рабочем газе.

Поскольку параметры рабочей атмосферы тлеющего разряда оказывают существенное влияние на его аналитические характеристики, то при разработке конкретных приборов уделяется самое серьезное внимание возможностям их регулирования и стабилизации. Обычно выполняется автоматическая или полуавтоматическая система напуска и регулировки давления рабочего газа, предварительно очищенного от паров воды, в камеру тлеющего разряда. Цикл смены образцов и установки давления составляет

десятилетиями десятки секунд, воспроизводимость установки давления составляет 1 % [93].

в. Подготовка проб

Для постоянно-токового тлеющего разряда по Гримму образец должен быть проводником или, по крайней мере, полупроводником [13]. Использование вторичного проводящего катода [94] расширяет область применения такого разряда и на изоляторы, но только в применении к атомно-спектрометрии, обладающей значительно большей чувствительностью, чем метод атомно-эмиссионной спектрометрии.

Поскольку скорости распыления проводящих материалов проб в аппарате Гримма составляют ~ 1 мкм за 60 с, то, следовательно, для атомно-спектрального анализа проб при экспозиции в несколько десятков секунд используется только тонкий верхний (микронный) слой [3]. Это накладывает некоторые ограничения на качество подготовки поверхности проб металлов и сплавов к анализу. Лучшие результаты достигаются при шлифовании поверхности проб абразивными материалами с малым размером зерна. Но это требует больших затрат времени. Поэтому обычно для рутинных работ проводят предварительную подготовку поверхности проб обработкой различными шлифовальными бумагами с понижением размера их зерна [3].

Тлеющий разряд весьма чувствителен к содержанию кислорода и азота в рабочем газе (см. раздел 2.5). Но данные примеси могут присутствовать и в материале пробы, особенно на ее поверхности. Удаление поверхностных загрязнений в тлеющем разряде требует дополнительного времени «обжига», поскольку, как уже сказано, скорости распыления материала пробы являются достаточно низкими. Поэтому при пробоподготовке необходимо избегать нагревания поверхности пробы, чтобы снизить степень ее окисления [3]. Особенно это рекомендуется для металлов, обладающих повышенным сродством к кислороду (Mg, Al, Ti, Zr, редкоземельные элементы), и сплавов на их основе.

Порошкообразные пробы металлов можно прямо превращать в компактный материал способом плавки или прессования. Например, при прессовании порошков Ag, Au, Pt и Pd достаточно давления 10000 кг/см^2 [40]. Иногда металлические порошки прессуют на подложке другого металла (например, In [95]).

Твердые непроводящие материалы (природные и геологические пробы [30, 47], известняк [96], промышленные оксиды [97, 98] и нитриды [97], негашеная известь [99], почвы, руды и осадки [30], ткани животных, растений [30] и др.) сушат, при необходимости — озонуют, измельчают до крупности менее 50-100 мкм, гомогенизируют,

смешивают с металлическим порошком и прессуют в таблетку. Это дает возможность получить проводящую поверхность образца, позволяющую провести анализ в тлеющем разряде постоянного тока. Но при этом неизбежно происходит разбавление образца [10, 100].

Брикетиrowание порошкообразных непроводящих материалов осуществляют с высокочистыми металлическими порошками Ag [10, 100], Al [101], Cu [10, 30, 96-100, 102-104], Ga [10], In [10], Ni [10], Ta [10, 30] и порошком графита [10, 30, 100]. Такие связующие порошки обладают хорошей пластичностью для прессования, достаточно низкой ценой, возможностью варьирования их размеров частиц [10]. Иногда используется вариант прессования подобного брикета на металлической подложке [96]. Медь является наиболее популярным связующим материалом для прессования [30], так как обладает хорошими механическими свойствами, отличной тепло-электропроводностью, высокой скоростью распыления, достаточной чистотой промышленных порошков. Наблюдается влияние условий подготовки прессовок оксидов металлов с порошком меди на скорость распыления, стабильность тлеющего разряда и интенсивность излучения спектральных линий [98].

При брикетировании непроводящих порошков на результаты анализа влияет соотношение содержаний проводников и изоляторов в брикете, размер зерна, степень однородности и плотности брикетов [105]. Однако в случае достаточно тонкодисперсной структуры порошкообразных анализируемых образцов, физические и химические свойства их не оказывают влияния на результаты анализа [8]. Это позволяет при анализе достаточно разнообразных материалов (горные породы, минералы, руды, шлаки, цементы, стекла) использовать синтетические образцы сравнения на основе карбоната кальция, оксида кремния. Отмечено, что если скорости распыления непроводящего (проба) и проводящего (связка) материала различаются очень сильно, то это может привести к дрейфу аналитического сигнала [30].

Для подготовки к анализу проб костей (определение C, Ca, Na, Mg, P) предложены различные варианты: использование металлических держателей для образцов толщиной менее 1 мм, внедрение образцов в проводящую резину, капсулирование в полиметилметакрилат, превращение в пасту на подложке меди или стекла [79]. С медицинской точки зрения, лучшим признан способ капсулирования, так как он требует меньшего количества костного материала и процедура подготовки пробы является простой для клинической лаборатории.

При отборе проб атмосферных аэрозолей воздух прокачивают через импактор и частицы аэрозоля осаждаются прямо на металлическую пластинку, которую далее можно использовать вместе с катодом [106].

Для проведения прямого анализа непроводящих проб используют высокочастотный тлеющий разряд (см. раздел 4). В этом случае компактные и пленочные полимерные материалы перед анализом промывают метанолом и сушат воздухом [107]. Порошкообразные материалы прессуют в брикеты с использованием нейтральной связки. Некоторые непроводящие материалы, например стеклянные порошки [108], хорошо прессуются без связующего.

2.7. Количественный спектральный анализ

Для количественного элементного анализа с тлеющим разрядом, как и в случае других источников возбуждения атомных спектров, используют относительный (сравнительный) метод градуирования, так как интенсивность спектральных линий зависит от множества факторов распыления пробы и возбуждения спектра [30]. В общем случае такую функциональную зависимость можно выразить следующим образом [109, 110]:

$$J_{EI,\lambda,M} = q_M C_{EI,M} S_{EI,\lambda} E_{EI,\lambda},$$

где $J_{EI,\lambda,M}$ - интенсивность эмиссии спектральной линии с длиной волны λ элемента EI в матрице M; q_M - скорость распыления матрицы образца M; $C_{EI,M}$ - концентрация элемента EI в матрице M; $S_{EI,\lambda}$ - калибровочная функция для спектральной линии элемента EI на длине волны λ ; $E_{EI,\lambda}$ - функция возбуждения спектральной линии элемента EI на длине волны λ .

Следуя этой зависимости, градуирование можно проводить с использованием образцов сравнения, подготовленных единообразно с анализируемыми пробами, что обеспечивает одинаковость условий распыления катода и возбуждения спектральных линий определяемых элементов, или, для более полного соблюдения идентичности указанных условий, использовать метод добавок (для порошкообразных образцов) [30]. Для компактных образцов при градуировании желательно соблюдать, помимо обязательной близости матричного химического состава, также и одинаковость между пробами и образцами сравнения в термической и механической обработке поверхности образца. В этом случае проблем с проведением количественного элементного анализа практически не возникает. Для брикетированных проб должны использоваться брикетированные по аналогичной методике образцы сравнения. Жидкости и суспензии для анализа можно наносить на порошки (С, Си и др.), высушивать и прессовать. Образцы сравнения для таких проб должны готовиться подобным образом.

При вводе газообразных проб в тлеющий разряд, то есть когда отсутствует стадия распыления материала пробы, интенсивность

спектральных линий определяемых элементов пропорциональны концентрации их атомов в плазме разряда. Например, соотношения интенсивностей спектральных линий углерода и хлора при введении галогенуглеводородов в тлеющий разряд пропорциональны относительному содержанию данных элементов в органическом веществе [111]. Это позволяет подходить к определению формулы углеводорода.

При анализе твердых проб матричные эффекты в лампе Гримм из-за нетермического характера поступления атомов пробы в зону возбуждения, ослаблены по сравнению с другими спектральными источниками [1]. В определенной степени тлеющий разряд подавляет «металлургическую историю» и влияние состава пробы на результат анализа [2].

Например, при анализе малолегированных сталей в большинстве случаев для каждого определяемого элемента можно пользоваться единым градуировочным графиком для всех типов проб [1]. Для сплавов Al-Ni, FeC отмечена линейная связь между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элементов [112]. Проблемы калибровки и матричных эффектов для некоторых видов анализируемых материалов незначительны [11]. Для градуирования определения примесей в чистых металлах (Ag, Au, Pd, Pt) достаточно двух образцов сравнения [40] и использования абсолютной интенсивности спектральных линий. При определении Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Zn в чистом золоте лучшая погрешность достигнута при измерении по абсолютным интенсивностям спектральных линий, чем при использовании в качестве внутреннего стандарта линии золота. При определении золота по суммарному содержанию примесей достигнута абсолютная погрешность анализа 0,006 % мас., что сравнимо пробирным анализом (0,005 % мас.) [113]. В высокочастотном разряде также возможен анализ без внутреннего стандарта [114]. Можно привести множество других подобных примеров.

При анализе сплавов, когда концентрации их матричных компонентов варьируются в широких пределах (до двух порядков величины), наблюдаются нарушения линейной связи между концентрацией элементов в сплаве и интенсивностью их спектральных линий. Например, такой эффект отмечен для гиперэвтектических сплавов алюминий-кремний [112]. Градуировочные графики в бинарных сплавах Ag-Cu (0,3-99,7 % мас. каждого элемента) заметно искривлены, что объясняется матричным эффектом за счет зависимости от состава пробы параметров разряда [115], и, по-видимому, скорости распыления сплавов. Искривленные графики в этом случае обычно спрямляются в относительных координатах типа: $\lg (J_{Cu}/J_{Ag}) = f(C_{Cu}/C_{Ag})$ и $\lg (J_{Al}/J_{Si}) = f(C_{Al}/C_{Si})$, что повышает точность и правильность анализа, сокращает потребность в образцах сравнения. Для бинарных сплавов Cu-Al (0,0

мас. каждого элемента [66], 1-12 % мас. Al [67]), Cu-Zn и Cu-Zn-
[49] прямолинейные графики получены только при использовании
носительных координат: $\lg (J_{Cu}/J_{Al}) = f(C_{Cu}/C_{Al})$, $\lg (J_{Zn}/J_{Cu}) = f(C_{Zn}/C_{Cu})$,
 $\lg (J_{Pb}/J_{Cu}) = f(C_{Pb}/C_{Cu})$. Поэтому при анализе сплавов рекомендуется
градуирование осуществлять с использованием элемента сравне-
ния [40], учитывающего скорость распыления матрицы пробы и
изменение условий возбуждения спектров.

Использование стандартных образцов белого чугуна при
определении C, P, S, Si в сером чугуне не позволяет в обычных
условиях получать правильные результаты [116]. Однако длительное
предварительное распыление образца ("обжиг") белого
чугуна перед построением градуировочной зависимости дает
возможность полностью устранить различие в матричных эффектах,
наблюдаемых при анализе серого чугуна [117]. В этом случае можно
использовать единые образцы сравнения для многоматричного
анализа.

Для высоколегированных сталей матричный эффект проявляется
достаточно сильно и поэтому для каждого элемента и каждого вида
сплавов необходим свой градуировочный график [1]. Различие, в первую
очередь, обусловлено разной скоростью распыления конкретных
материалов. Влияние состава матрицы пробы проявляется обычно в
сдвиге и изменении угла наклона градуировочных кривых при
анализе сталей и сплавов разного состава [118]. Однако, например,
при температуре образца поддерживается на уровне 500-600 °C [119],
определение C, Cr, Mn, Ni в высоколегированной стали с различной
обработкой возможно по единому графику для каждого элемента.
Ход градуировочных графиков в сталях и железном лите
зависит от матрицы, которая определяет скорость распыления
материала [120]. Для учета этого можно измерять интенсивность
лучения линий матричного элемента.

Подобные закономерности наблюдаются и для других металлов
и сплавов. Например, сильные влияния матрицы на интенсивность
спектральных линий Fe, Mn, Ni и других элементов (сдвиги и
изменение угла наклона градуировочных кривых) отмечены при
анализе различных медных сплавов [52]. По данным [118], расхождение
результатов в таких случаях может достигать 10-30 % отн. в
зависимости от определяемого элемента и компонентов сплава.

Обсуждены вопросы химической активности следовых примесей,
находящихся в тлеющем разряде [121]. Изучение влияния
содержания Mn и Pb в сплавах Cu-Zn показало [49], что интенсивность
спектральных линий меди и цинка линейно связана со скоростью
распыления материала сплава, но различается, в зависимости от типа
сплава. Изменение концентрации свинца приводит к изменению
относительной интенсивности атомных линий меди и цинка. Марганец

снижает скорость распыления материала сплавов. При ослаблении разряда различия в скорости распыления материала сплавов с различными фазами практически не наблюдаются [49]. В случае анализа алюминиевых сплавов интенсивность спектральных линий меняется на протяжении разряда, что связано с различием селективности распыления различных фазовых составляющих. Сила тока разряда и эффективность распыления материала сплава Cu-Al (1-12 % мас. Al) линейно снижаются с ростом концентрации алюминия [67]. Таким образом, свое влияние может оказывать и состав, и структура сплава [118].

Следовательно, при количественном спектральном анализе с использованием тлеющего разряда в первую очередь могут возникать проблемы с неодинаковостью скорости поступления компонентов пробы в разряд, приводящие к осложнению градуирования [122]. В литературе описана простая теория для описания количественных изменений в относительном вкладе различных фаз в поток распыляемого материала, входящего в плазму разряда [57], и формулы, выражающие интенсивность спектральных линий определяемых элементов как функции скорости распыления и стехиометрии структурных компонентов.

Основываясь на рассмотрении переноса излучения внутри тлеющего разряда, автор [123], используя двухзонную модель вдоль оси разряда, предлагает описывать интенсивность спектральной линии следующим образом:

$$J_{EI,\lambda,M} = q_M R_{EI,M} C_{EI,M} \exp(-\beta_{EI} q_M C_{EI,M}),$$

где $R_{EI,M}$ и β_{EI} — экспериментальные константы, отражающие фундаментальные процессы в тлеющем разряде в виде функций от операционных условий анализа.

Точный учет эффективности распыления образца при послойном анализе в высокочастотном тлеющем разряде в присутствии водорода возможен с использованием относительной скорости испарения описываемой калибровочной функцией второго порядка [85]:

$$C_{EI,M} (q_M / q_{ref}) = k_{EI,1} R_M / J_{EI,\lambda} + k_{EI,2} (R_M J_{EI,\lambda})^2 + b_{EI},$$

где q_M / q_{ref} — относительная скорость (устанавливается отдельно распыления матрицы изучаемого материала по сравнению с материалом, выбранным для сопоставления (масса/единица площади)); b_{EI} — фоновый сигнал; $k_{EI,1}$ и $k_{EI,2}$ — коэффициенты регрессии устанавливаемые при градуировании; $C_{EI,M}$ — известна *a priori*, R_M — функция, названная авторами как «величина обратной относительной эмиссии», учитывающая изменение катодного потенциала V_{dc} и концентрации мешающего компонента (водорода) в пробе. Одной из форм представления и учета R_M может быть выражение

$$R_M = \{1 + k_{EI,3} (V_{dc} - V)\} \{1 + k_{EI,4} J_H\}.$$

здесь V – напряжение сравнения (например, 700 В); J_H – интенсивность спектральной линии водорода; $k_{EI,3}$ и $k_{EI,4}$ – коэффициенты регрессии, устанавливаемые при градуировании. Использование подобной коррекции градуировочных зависимостей (многоматричная калибровка) позволяет, по мнению авторов, анализировать компактные образцы и покрытия разнообразного состава, существенно изменяющие характеристики разряда в присутствии значительных количеств водорода.

Долго- и кратковременная стабильность результатов измерений, точность анализа, динамический диапазон градуирования улучшаются при правильном выборе элемента и линии внутреннего стандарта [124]. Рекомендуется использование внутреннего стандарта для повышения точности анализа сталей и сплавов [125]. В [126] для высокочастотного разряда с наложением постоянного магнитного поля использование внутреннего стандарта позволило улучшить линейность градуировочного графика до динамического диапазона 3-4 порядка.

Вариации интенсивности сигналов определяемых элементов в зависимости от толщины образца также количественно корректируются использованием линий внутреннего стандарта (линии Ar I). Это позволяет получать линейные градуировочные графики для диапазона 100 млн^{-1} [127]. Изучено поведение интенсивности спектральных линий Ar I с целью использования данных линий для исключения влияния скорости распыления образца на результаты анализа [52].

Интенсивность линий эмиссии с разным фоновым уровнем в различных матрицах также требует проведения дополнительной элементной коррекции для одного из многих матричных элементов [109]. Это позволяет повысить точность анализа.

Регистрируемые при послыном анализе профили интенсивности спектральной линии – время» зависят от параметров распыления и возбуждения [110]. Поэтому алгоритм количественного послыного анализа с использованием постоянно-токового и высокочастотного разрядов должен учитывать скорость распыления образца [109] и эффективность возбуждения спектральных линий [110]. Учет этих факторов интенсивность спектральной линии получается зависимой от материала матрицы [128].

При послыном анализе получение надежной математической зависимости между интенсивностью спектральных линий, с одной стороны, тока и напряжения разряда, с другой стороны, является основой получения количественных данных, так как позволяет привести результаты измерений к стандартным условиям возбуждения и, в дальнейшем, преобразовать в концентрацию определяемых элементов [129]. Для изучения состава по глубине распыления пробы установлены зависимости интенсивности спектральных линий элементов от тока, напряжения разряда и константы, индивидуальной

для каждой аналитической линии [130]. Для количественного послойного анализа используют специальные уравнения, учитывающие взаимную зависимость интенсивности спектральных линий, скорости катодного распыления и ток разряда [131].

При атомно-эмиссионном спектральном анализе покрытий с использованием тлеющего разряда распылению подвергается не менее двух различных матриц (собственно покрытие и подложка), имеющих обычно существенно разные скорости распыления. Кроме того, как правило, очень сильно изменяется химический состав слоя внутри покрытия. Это нужно обязательно учитывать при количественном анализе, в первую очередь используя набор соответствующих градуировочных образцов (это выполнить достаточно сложно) или учитывая скорость распыления разных материалов. Например, при послойном анализе антикоррозионных покрытий на стали необходимо построение градуировочных характеристик для учета вариаций скорости катодного травления образца [132].

В общем случае модели количественного анализа покрытий должны обеспечивать независимость результатов анализа от состава матрицы. Описание подобных моделей было уже более подробно приведено в [133]. Первая модель — "аппроксимация эмиссионного выхода, независимого от состава матрицы", основана на учете известной скорости распыления пробы и наблюдаемых межэлементных влияний. Вторая модель — "многоматричная калибровка", применяемая для случая, когда скорости распыления известны не для всех анализируемых проб. В этом случае для построения градуировочной зависимости применяется система уравнений связи, учитывающая известные скорости распыления некоторых проб и наблюдаемые межэлементные влияния между всеми компонентами. Решение системы осуществляется минимизацией функции погрешности определения.

Изучены возможности многоматричной калибровки для широкого диапазона возможных сплавов на основе никеля [134]. Рассмотрена передача погрешностей в многоматричном атомно-эмиссионном спектральном анализе и развит формализм для расчета погрешностей калибровочных параметров, факторов распыления и определения концентрации по стандартной модели. В работе [83] разработана нейронная сеть для классификации сплавов по результатам оценки их химического состава с помощью тлеющего разряда. Для работы сети проведена многоэлементная калибровка (7 элементов) с использованием 37 сплавов на основе никеля и 15 сплавов на основе железа [83]. Система может распознавать многие сплавы, но авторы отмечают, что в некоторых случаях возможны неоднозначные решения.

Изучено влияние неоднородности распределения примесей на результаты послойного анализа [135]. Установлено, что основные

погрешности связаны с селективностью катодного распыления отдельных металлических фаз в образце. Использование внутреннего стандарта не позволяет устранить это влияние.

Разработаны специальные образцы сравнения сплавов Zn-Al для послыйного анализа цинковых покрытий [136]. Образцы были предварительно аттестованы химическим способом и результаты сопоставлены с интенсивностью спектральных линий и факторами распыления этих образцов в тлеющем разряде [136]. В результате была реализована статистическая модель «аппроксимации выхода эмиссии, независимого от состава матрицы», для относительной интенсивности спектральных линий определяемых элементов.

Для градуирования определения толщины пленки методом атомно-абсорбционного анализа используют образцы сравнения с известной толщиной покрытия, полученные методом электровыделения [137].

2.8. Анализ поверхности и валовой анализ проб

Физическая природа стадии распыления атомов пробы в тлеющем разряде позволяет реализовать фактически два способа элементного анализа: анализ поверхности и валовой (усредненный) анализ. При последовательном удалении верхних слоев материала пробы, толщиной, близкой к атомным слоям, в начальный момент разряда реализуется первый способ, а затем, при накоплении и интегрировании информации от большого числа атомных слоев, первый способ анализа трансформируется во второй [13]. Таким образом, валовой анализ гомогенных образцов в тлеющем разряде представляет собой распространение способа анализа поверхности на большое число атомных слоев.

Метод хорошо подходит для качественного анализа поверхности: изучение коррозии, диффузии, пассивации [122]. Возможно изучение гомогенности распределения элементов в поверхностных слоях твердых проб [138]. При этом можно изучать достаточно большие поверхности с разрешением на уровне миллиметров. Для реализации этого разработан конкретный прибор и программа визуализации [138].

Тлеющий разряд постоянного тока наиболее подходит и предназначен для рутинных атомно-эмиссионных измерений валового содержания примесей в сплавах и высокочистых металлах. Разряд обеспечивает стабильные условия распыления, стабильные условия возбуждения спектра и низкие пределы обнаружения (0,01-1,0 мкг/г [11]) для почти всех элементов Периодической таблицы, широкий линейный диапазон градуировочного графика, высокую точность анализа, возможность определения неметаллов. Техника анализа для аналитиков является очень простой. Потребление электрической

энергии, химикатов, материалов, необходимых для создания и поддержания плазмы, является низким [11], время анализа – коротким [122]. Обычные экспозиции при анализе составляют десятки секунд. Подчеркнем еще раз, что основное достоинство тлеющего разряда, проявляемое в таком виде анализов в первую очередь, это возможность непосредственного анализа твердых компактных проб [139].

В первую очередь атомно-эмиссионная спектromетрия с тлеющим разрядом применима для спектрального анализа металлов и сплавов, различных непроводящих материалов, включая осадки, почвы, аэрозольные частицы, ткани животных и растения [9, 30 и др.] Возможен элементный анализ жидкостей (в том числе воды) и растворов [30].

Отмечается применимость тлеющего разряда для возбуждения спектров галогенов (Cl, F) и молекул [11]. В этом разряде достаточно просто можно анализировать газообразные образцы при прямом их введении [14, 30]. Первоначально тлеющий разряд в некоторых случаях использовали в качестве ионного источника для масс-спектрометрического анализа органических веществ. Сейчас с его помощью осуществляют элементный анализ газов: определение галогенов, фосфора, серы в различных газообразных соединениях, определение As, Sb, Se, Sn, Pb и Te, выделяемых из растворов методом экстракционной газовой экстракции в виде гидридов [14]. Вводимые в тлеющий разряд газы должны быть предварительно осушены, обычно путем охлаждения до 1°C [14]. Имеются примеры сочетания гидридной генерации с проточной инъекцией гидридов в тлеющий разряд [14]. Возможен ввод газов, полученных предварительным термическим испарением проб [30].

Изучены возможности применения постоянно-токового и высокочастотного тлеющих разрядов в качестве атомно-эмиссионных детекторов для капиллярной газовой хроматографии при определении различных форм ртути (метилловые и этиловые соединения ртути, неорганическая ртуть) [140]. Возможно технологическое использование тлеющего разряда для удаления токсичных загрязнений или вредных газов в воздушных потоках при низком давлении [141] с одновременным контролем интенсивности эмиссионного спектра хлора. Это позволяет отработать методику разложения токсичных хлорорганических соединений.

Есть множество опубликованных примеров успешного применения тлеющего разряда постоянного тока по Гримму для анализа состава поверхности и валового состава металлов, сплавов и других объектов анализа. Для ознакомления с этими данными можно рекомендовать обзор [142] и табл. 1. Данные в табл. 1 расположены по году опубликования.

Возможно использование тлеющего разряда для анализа поверхности и валового анализа с помощью атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектрометрии, а также и масс-спектрометрии [167]. Но эти достаточно обширные вопросы будут рассмотрены в другой части обзора. Здесь необходимо отметить, что уровень атомной флуоресценции от распыляемых в разряде атомов существенно превышает их эмиссионный сигнал [168]. Это может снизить пределы обнаружения элементов [168], но приборы такого типа пока не создаются.

Как уже отмечено в разделе 2.1 для тлеющего разряда по Гримму характерно возбуждение узких спектральных линий эмиссии элементов. Однако, чтобы оптимально использовать подобное преимущество источника возбуждения спектров, необходимы приборы высокого спектрального разрешения [14]. По оценкам авторов [14], требуемое разрешение спектрального прибора с тлеющим разрядом должно составлять более 100000. Это позволит реализовать теоретически прогнозируемые соотношения интенсивности спектральных линий к интенсивности фона, возможные в проявлении излучения от источника спектров с плоским катодом [14]. По мнению авторов [14], Фурье-спектрометрия может быть идеальной для измерения и регистрации эмиссионных спектров тлеющего разряда по Гримму.

Изучение эмиссионных линий Ag, Al, Sn и Bi показало, что они имеют очень интенсивные линии в области вакуумного ультрафиолета, не используемые в обычном эмиссионном спектральном анализе [169]. Фон, особенно в коротковолновой области спектра, часто очень близок к темновому току фотозлектронного умножителя [14]. Выбор аналитических линий в тлеющем разряде по соотношению сигнал/фон для матричных элементов и сигнал/шум — для следовых элементов позволяет улучшить пределы обнаружения элементов [114].

Неоднократно отмечено проявление спектральных помех от линий рабочего газа и молекулярных веществ [170]. Поскольку интенсивность спектральных линий определяемых элементов (из метода) гораздо более сильно зависит от тока разряда постоянного тока по сравнению с интенсивностью линий Ag I и спектральных компонент флуоресценции OH⁻ [170], то подбором операционных условий анализа можно существенно снизить спектральные помехи. Кроме того, интенсивность излучения спектральных линий в тлеющем разряде зависит от типа электрического источника плазмы [169].

Стабильность тлеющего разряда является отличной для многоэлементного анализа, особенно с использованием техники одновременной регистрации и быстрого сканирования спектров [14]. Стабильность интенсивности спектральных линий аргона составляет

Примеры практического использования тлеющего разряда постоянного тока по Гримму для атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Лите- ратура	Объект анализа	Определяемые элементы	Примечание
1	2	3	4
64	Сталь	Fe, Cr, Mo, Ca, Si	ПО $\approx 0,001$ % мас.
112	Сплавы Al-Si, Al-Ni, FeC	Al, Si, Ni, Fe, C	-
96	Известняк	Ca, Si, Al	Прессование с Cu-порошком
35	Разные марки стали	C, P, S, B, Al	-
113	Золото (99,5 % мас.)	Ag, Au, Cu, Pb, Fe, Zn	Погрешность определения золота 0,006 % абс.
143	Различные стали после отжига, механической обработки, электрохимической полировки, фосфатирования, пассивирования и др.	45 элементов	Глубина проработки поверхностного слоя 0,8-1,0 мкм
144	Медные сплавы (1,5-12,0 % мас. Al) после 4 видов термообработки (бейнит, перлит, α и γ_2 -фазы)	Al, Cu	Устранение влияния структуры сплавов
28	Малоуглеродистые легированные стали	Примесные	Наложение постоянного магнитного поля
120	Стали и железное литье	C, P, S	ПО $\approx 0,002$ % мас.; $S_r = 0,03$
115	Сплавы Ag-Cu (0,3-99,7 % мас. каждого)	Ag, Cu	-

1	2	3	4
72	Различные объекты	S, Se, Te	ПО $\approx n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$ %
66	Сплавы Cu-Al (0,5-99,5 % мас. каждого)	Al, Cu	Рассмотрены вопросы градуирования
58	Чугун белый, серый и ковкий	Fe, C	Изучено влияние операционных параметров и структуры чугунов
145	Стали и никелевые сплавы	Fe, Pb, Mn, Bi, Mo, Cr, Al, Cu, Co, Si, Sn	Преимущества перед искровым источником
67	Сплавы Cu-Al (1-12 % мас. Al)	Al, Cu	Единый градуировочный график для разных структур; $S_r = 0,007-0,012$
146	Сплавы Cu, сплавы Fe	Pb, S, Zn, Mn, S, Si	Наложение высокочастотного поля
146	Горные породы	Ba, Cs, K, La, Li, Na, Rb, Tl	Брикетиrowание с порошками Cu и Ni; ПО $\approx (0,4-130) \cdot 10^{-4}$ % мас.
38	Различные марки стали	Cr, Cu, MN, Mo, Ni, Si, V	$S_r = 0,012-0,06$
49	Сплавы Cu-Zn (α , $\alpha + \beta$, β , $\beta + \gamma$), Cu-Zn-Pb (Zn 0-52 % мас., Pb 0-14 % мас.)	Cu, Pb, Zn	-
147	Стали	C, P, S	ПО $< 10^{-4}$ % мас.
148	Стали, чугуны, цветные металлы, шлаки	Примесные и основные	ПО от 10^{-4} % мас.
149	Различные материалы, жемчуг	32 элемента, Al, Cu, Mn, S, U	-
150	Сталь нержавеющая, Покрyтия на Fe	P (0,006-0,042 % мас.), Zn	-

1	2	3	4
151	Медь, железо, никель	CuO, NiO, Fe ₂ O ₃	ПО $\approx 0,001-0,002$ % мас.
15	Сплавы Cu-Zn, Cu-Zn-Pb	Примесные, сопутствующие, основные	-
52	Сплавы меди	Fe, Mn, Ni	-
40	Чистые металлы Ag, Au, Cu, Pd, Pt	Примесные	ПО $\approx n \cdot 10^{-4}$ % мас.
55	Сплав Ag-Cu	Основные	-
47	Геологические пробы и другие непроводящие материалы	Средние (0,1-1,0 % мас.) и основные (30-80 % мас.)	-
105	Al ₂ O ₃ Bi ₂ Ru ₃ O ₇	SiO ₂ , ZrO ₂ SiO ₂	Брикетиrowание с Cu-порошком
62	Металлы и сплавы	Cr, Cu, MN, N, Ni, Si, Ti (0,04-22,0 % мас.)	-
118	Стали среднелегированные, высокохромистые, быстрорежущие	C, P, S и другие примесные	Изучено влияние состава и структуры
124	Сплавы Cu, Ni-Co	Примесные и основные	Использование внутреннего стандарта
116	Чугун серый	C, P, S, Si	-
111	Галогенуглеводороды	Cl	ПО ≈ 20 нг/с
63	Стали, латуни, алюминий	Si	-
152	Различные объекты анализа	Основные и примесные	Обзор

1	2	3	4
130	Стали, чугуны, бронзы, сплавы	Al, Cr, Fe, Mn, Ni, S, Si	-
153	Цинк	Al, Cu, Mg (0,03-10 % мас.)	$S_r = 0,031-0,046$
154	Цинк и цинковые сплавы	Al, Cd, Cu, Mg, Pb, Sn (0,01-4,7 % мас.)	$S_r = 0,023-0,024$
119	Стали высоколегированные с разной термообработкой	C, Cr, Mn, Ni	$S_r = 0,01-0,05$
83	Сплавы железа и никеля	Основные	Классификация сплавов
54	Стали легированные с разной термообработкой	C, Cr, Mn, Ni	$S_r = 0,01-0,05$
104	Порошки SiC	Примесные	Прессование с Cu-порошком
84	Чистые металлы: Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti	Примесные	Влияние азота и кислорода
27	Сталь	Mo	ПО $\approx 0,003$; Фурье-спектрометрия
155	Сплавы на основе кобальта	B, C, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, W	-
156	Ni, Ni-Cr, W-Co, Ni-Fe-Cr-Co, Ni-Cr-B и др.	Al, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Si, W	-
157	Zn-Al и др. цинковые сплавы	Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si	-
158	Al-Zn, Al-Si-C и др. алюминиевые сплавы	Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sn, Sr, Ti, Zn	-

1	2	3	4
22	Водные растворы	Ag, B, Cu, Eu, Mg	Увеличение чувствительности в 3-40 раз при наложении магнитного поля
61	Матрицы на основе Al, Cu, Fe, Zn	15 примесных	-
76	Сплавы железа	Al, Cu	ПО $\approx 0,001$ % мас.
159	Чугуны	C, Ce, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, Si	-
160	Железо доменное	C, Cr, Cu, Mn, Ni, P, S, Si, Ti	-
161	Чугун, углеродистая, среднелегированная и высоколегированная сталь, сплавы на основе Al, Sn, Cu	Основные и примесные элементы	-
162	Углеродистые, низколегированные и легированные стали	C, Si, Mn, Cr, Ni, Ti, V, Cu	Сличение отечественных и зарубежных стандартных образцов состава.
82	Различные марки стали	C	He-Ar атмосфера
30	Экологические пробы	Основные и примесные	-
163	Геологические образцы	Dy, Eu, La, Nd, Y	Отделение и концентрирование из растворов; ПО $\approx 0,01-0,24$ мкг/мл; $S_r = 0,01-0,05$
98	Смеси оксидов редкоземельных элементов	Dy, Er, Gd, Sm, Y, Yb	Прессование с Cu-порошком; $S_r = 0,04-0,05$

1	2	3	4
164	Чугуны	C, P, S, Si	Коррекция дрейфа по матричной линии
88	Нержавеющие стали, алюминий, медь, титан, кремний	Основные и примесные	Влияние He
165	Рыба	Hg	Капиллярная газовая хроматография; ПО $\approx 1,3-3,0$ нг/мл; $S_r < 0,07$
166	Стали углеродистые и низколегированные	B, C, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S, Si, V	-
87	Сталь, медь, алюминий, титан, кремний	Основные	Влияние водорода
117	Чугун серый	15 элементов	Калибровка по белому чугуно; $S_r = 0,010-0,012$ для 1-10 % мас. и $S_r = 0,15$ для 0,001-0,1 % мас.
60	Бронзы, нержавеющие, стали, сплавы никеля, Al-Si	Основные и примесные	Сопоставление с высокочастотным разрядом
134	Сплавы на основе никеля	Основные и примесные	Изучение погрешностей определения

Примечание. S_r – относительная погрешность определения, ПО – предел обнаружения.

0,2-0,5 % [64]. Стабильность спектра при анализе стали зависит от напряжения питания [147].

Воспроизводимость результатов по атомным линиям железа при анализе белых, серых и ковких чугунов была выше, чем по ионным линиям [58]. В связи с этим рекомендуется для анализа использовать именно атомные линии железа. Воспроизводимость также улучшается при интенсивном охлаждении пробы водой [41]. С другой стороны, предварительный прогрев образца до 80 °C снижает эффекты, связанные с адсорбированными газами [41].

При повышении площади катодного пятна возрастает воспроизводимость измерений [41]. Зона, обрабатываемая тлеющим разрядом, определяется размером отверстия катода и обычно составляет от 2 до 10 мм. Таким образом, разряд воздействует на гораздо большую площадь образца, чем в других источниках возбуждения спектров. Это обеспечивает большую представительность единичного измерения и меньшую погрешность определения.

Изучен дрейф чувствительности определения элементов с использованием тлеющего разряда [164]. Отмечено, что в некоторых исследованиях (например, при анализе чугуна) скорость дрейфа может быть быстрой относительно проводимых измерений. В этом случае необходима калибровка для учета влияния дрейфа на чувствительность прибора [117]. Такую корректировку лучше всего осуществлять по линии матричного элемента [164]. Как и при использовании других источников возбуждения спектров, степень отклонения аналитических результатов обратна массовой доле определяемого элемента в образце [117].

При определении содержания азота и кислорода помехи обусловлены высоким фоновым содержанием этих газов в атмосфере. Поэтому при анализе используют ультрачистый разрядный газ (99,999 % мас.), специальные конструкции разрядной ячейки, принудительную очистку газа с помощью циркониевого геттера [171].

В литературе неоднократно проводилось сравнение аналитических характеристик тлеющего разряда по Гримму с другими источниками возбуждения спектров [172]. Отмечено, что пределы обнаружения Fe, Pb, Mn, Bi, Mo, Cr, Al, Cu, Co, Si, Sn в сталях и никелевых сплавах для тлеющего разряда и искрового источника примерно совпадают [145]. Но влияние макроструктуры в тлеющем разряде проявляется меньше, воспроизводимость результатов - лучше, а градуировочные графики - более линейны (кроме Sn). Определение C, P, S, B, Al в сталях с помощью тлеющего разряда обеспечивает лучшую точность по сравнению с импульсным разрядом низкого давления [35, 173]. При анализе сплавов золота на содержание Cu, Ag, Au, Pt и Zn, по отзывам авторов [140], получены прекрасные характеристики по точности, воспроизводимости, условиям

подготовки, возможности автоматизации аналитических операций. Сравнение с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) дает следующее: по основным показателям для тлеющего разряда все характеристики являются как отличные, в то время как для ICP-AES – как хорошие только по воспроизводимости, в случае ICP-AES поставлена оценка удовлетворительно.

Поверхностный анализ

В современной науке, промышленности и технике требуется определять состав поверхностных слоев и покрытий множества материалов, работающих в разнообразных агрессивных средах или в жестких механических условиях. При выпуске различных материалов необходимо получать точные параметры поверхности, определять их устойчивость к различным воздействиям, износу и др. В процессе производства используется множество способов обработки поверхности и видов неорганических и органических покрытий [174]. Разнообразные лакокрасочные покрытия могут содержать несколько слоев грунтовку, переходные слои, специальные поверхностные слои и др.

Роль каждого слоя материала должна хорошо пониматься и контролироваться. Для такого контроля можно использовать методы рентгенофлуоресцентной спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, рентгеновские исследования, вторично-ионную масс-спектрометрию, электронно-зондовый микроанализ. Эти методы требуют достаточно сложной и дорогой аппаратуры, высокой квалификации аналитиков, но, в конечном итоге, малопроизводительны и не позволяют одновременно выявить природу возникновения включений и состав загрязнений [174]. Химический анализ, давно применяемый для таких задач в варианте последовательного химического травливания поверхности с последующим физическим или физико-химическим анализом, является самым продолжительным и трудоемким способом, имеющим обычно плохое разрешение по глубине. Использование для этих целей лазерной абляции также резко ограничено из-за дискретности анализа, сложности проведения количественных измерений и ограниченного разрешения по глубине.

Как уже сказано выше, фактически все измерения с тлеющим разрядом являются анализом поверхности, так как в каждый момент времени анализа сигнал генерируется только от самого верхнего слоя образца в области катодного пятна [13]. В случае многослойного образца последовательное удаление практически атомных слоев образца позволяет наблюдать изменение химического состава в переходных зонах между слоями и при наличии соответствующей калибровки

определять состав и толщину слоев. Использование тлеющего разряда позволяет изучать слои толщиной от микрометров до нанометров.

Когда поверхностные слои последовательно переходят в плазму то при регистрации сигнала как функции времени мы получаем информацию о распределении элементов по глубине слоя. Основные преимущества лампы Гримма по сравнению с другими способами подобного контроля являются следующими:

- большая стабильность разряда;
- высокая скорость проведения анализа (сведения о химическом составе слоя можно получить за несколько минут);
- высокая разрешающая способность при определении профилей распределения концентрации элементов по глубине приповерхностного слоя анализируемых металлов и сплавов;
- непрерывный режим сравнения поверхности;
- очень широкий круг определяемых элементов;
- возможность проведения количественных измерений.

Поэтому уже с 1973 г. техника атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока используется для послойного анализа поверхности.

Скорость распыления материала пробы обычно можно варьировать в диапазоне $\sim 0,1-3,0$ мкм/мин. При частоте опроса аналитического сигнала 1 с это эквивалентно получению сигнала от слоя толщиной 1 нм, что, как уже отмечалось, позволяет говорить о последовательном распылении «индивидуальных атомных слоев» [3]. Скорость катодного травления около 3 мкм/мин позволяет изучать образцы, подвергнутые таким технологическим процессам, как азотирование, науглероживание и дезуглероживание, фосфатизация, определять толщины различных покрытий [3]. Теоретический предел послойного разрешения в разряде Гримма оценивается величиной 0,5 нм [107]. Минимальная толщина анализируемого слоя непосредственно связана с абсолютным пределом обнаружения определяемого элемента [107].

Разрешение сигналов по глубине слоя пробы зависит от формы получаемых кратеров. В свою очередь форма кратеров связана с распределением электрического поля в зоне пробы, что определяется геометрией анода [175]. С увеличением диаметра цилиндрического анода глубина кратера на поверхности пробы уменьшается и изменяется их форма. При использовании специального ограничивающего керамического кольца, оптимизацией напряжения питания и давления рабочего газа удастся добиться плоского профиля сечения кратера [175].

Основные задачи, решаемые при использовании послойного анализа с использованием приборов тлеющего разряда [174, 176, 177 и др.]:

непрерывное определение химического состава поверхностных слоев, покрытий и подложки;
контроль и визуализация процессов нанесения покрытий;
наблюдение загрязнений поверхности (с выявлением химического состава), ликвации, миграции и диффузии элементов в пограничных слоях;
контроль неметаллических включений (в том числе и газовых) после холодной прокатки, отжига, гальванической обработки и пр., а также установления природы возникновения включений;
исследование проявления неожиданных явлений и дефектов (обычные неразрушающие методы контроля не дают обычно причины появления дефекта);
контроль загрязнений между покрытием и подложкой (например, остатки масла после обезжиривания поверхности);
высококачественный контроль конечной продукции;
разработка новых покрытий и новых методов обработки поверхности;
доказательное определение разных серий одного и того же материала покрытий;
определение производителя покрытий.

При количественном послойном анализе определяют параметры, наиболее хорошо характеризующие одиночные и многослойные покрытия [12, 177]:

концентрацию заданных элементов на определенной глубине;
средний химический состав покрытий по всем элементам;
полное содержание элементов;
поверхностное содержание элементов;
однородность химического состава и слоев;
гомогенность толщины покрытия;
толщину слоя и вес покрытия.

К настоящему времени опубликовано достаточно много работ по послойному анализу разнообразных проводящих материалов и покрытий (табл. 2). Данные в табл. 2 расположены по году опубликования работы.

Разработанные количественные способы эмиссионного анализа в глубине слоя базируются на двух подходах (см. раздел 3.7).

Допускается, что интегральная интенсивность спектральной линии элемента пропорциональна распыленной массе этого элемента, которая и обеспечивает эмиссионный сигнал. При этом аналитический сигнал определяется, как эмиссия света на единицу распыленной массы, независимо от матрицы элемента, если условия возбуждения элементов остаются практически одинаковыми.

Принимается, что интенсивность аналитической линии прямо пропорциональна скорости распыления [109]. В этом случае в

Примеры использования тлеющего разряда постоянного тока по Гримму для послойного атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Литература	Матрица	Определяемые элементы	Примечание
1	2	3	4
178	Покрyтия на стали, в том числе полученные ионной бомбардировкой	Свыше 10 элементов	Слой 30 мкм изучается менее 30 мин
179	Сталь — отожженные холоднокатаные листы	Mn, Si	-
180	Низкоуглеродистая сталь с адгезионным покрытием Cr	Cr	Сигнал хрома соответствует степени его адгезии на поверхности стали
181	Диффузионные и коррозированные поверхности металлов	Основные	-
48	Различные стали	O, H, N, P и примеси металлов	Скорость эрозии 5-100 нм/с; разрешение ~ 1 мкм
41	Сталь, жесть (0,25 мкм)	Основные и примесные	-
172	Цинковые гальванические покрытия на стали	Zn	Распределение цинка по поверхности
132	Антикоррозионные покрытия на стали	Основной и примесный состав	Высокие скорость травления и разрешение по глубине; $S_r = 0,02$
174	Сталь, подвергнутая азотированию	C, N	Оценка толщины слоя
182	Системы Cu/Fe, Al/Fe, Cr/Fe, Ni/Fe	Основные	Разрешение ~ 1 мкм
130	Стали, сплавы, чугуны, бронзы	Основные и примесные	-

1	2	3	4
183	Проводники и изоляторы	Основные и примесные	Обзор публикаций
135	Сплавы алюминия	Cu, Mg, Mn, Si	Неоднородность распределения примесей
184	Различные слои плазмохимического осаждения на подложку	Основные и примесные	-
185	Покрyтия TiN _x на стали	Основные	Сравнение с результатами химического (N) и атомно-абсорбционного (Ti) анализа
186	Электропроводящие материалы и изоляторы	Основные и примесные	Обзор публикаций
17	Циркаллоу	Cr, Fe, H, O, Sn, Zr	Измерение непосредственно на трубках с внешним диаметром 9,5 мм
109	Пленка Al ₃ Ti на алюминии, пленки на Ti, Al, Al-Si, Al-Fe	Основные и примесные	-
12	Цинковые покрытия на стали	Основные	-
176	TiN и CrN на стали, CrN/NiP на стали	Основные и примесные	-
176	Алюминиевые и композиционные покрытия	Основные	-
136	Циркониевые и цинковые покрытия на стали	Основные и примесные	-
88	TiH ₂ на титане	Основные	Влияние титана на результаты анализа
133	Цинковые покрытия на стали, покрытия Zn-Fe на стали, азотированная сталь	Основные и примесные	Рассмотрены подробно вопросы градуирования

калибровочной функции вместо распыленной массы появляется непосредственно концентрация элемента в плазме разряда пропорциональная концентрации элемента в распыляемом слое. Это делает данный способ одинаковым со стандартной техникой анализа проб методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Градуирование осуществляется при предварительно определенных уровнях напряжения и тока тлеющего разряда с подбором математических коэффициентов, описывающих уравнение градуирования.

Конверсия из качественных профилей «интенсивности аналитической линии — время» в количественный профиль «концентрация элемента — глубина слоя» с учетом известной скорости распыления достаточно проста [187] и дает лучшие результаты для высокочастотного разряда, чем для разряда постоянного тока [60]. Имеются компьютерные программы для проведения градуирования и преобразования эмиссионного сигнала от времени в профиль содержания элемента по глубине.

Для повышения точности послойного анализа проводящих образцов измерения часто проводят при низкой мощности разряда постоянного тока [187]. Но это дает слабую интенсивность спектральных линий, что ограничивает возможности наблюдения за примесными элементами. В этом случае желательно воздействие дополнительного источника (электрического, магнитного или другого) усиливающего аналитический сигнал, не влияя на процесс катодного распыления [187]. Например, с повышением частоты высокочастотного тлеющего разряда катодное смещение уменьшается, что приводит к уменьшению скорости распыления. Поэтому, комбинируя высокочастотное и постоянно-токовое питание тлеющего разряда, можно контролировать распыление и возбуждение спектральных линий практически независимо [187], получая высокий аналитический сигнал по сравнению с сигналом от разряда постоянного тока малой мощности. Кроме того, эмиссионный сигнал тлеющего разряда постоянного тока малой мощности может быть полностью устранен техникой модуляции постоянного напряжения.

Послойный анализ твердых тел возможен как для толстых образцов (более 1 мм), так и очень тонких слоев (менее 100 нм) с достаточной точностью и воспроизводимостью [188]. Информация о распределении малых примесей в поверхностных слоях обеспечивает важные сведения о тонкой пленке или поверхности [109]. Особенно это важно для контроля за диффузионными процессами во время производства тонких пленок [109].

Достаточно быстрое развитие техники послойного анализа с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии и лампы Гримм позволяет сделать заключение, что непрерывный количественный

полный анализ на наших глазах превращается из экстремального вида аналитических работ в рутинный контроль качества поверхности.

3. Высокочастотный тлеющий разряд

Первоначально опробованная комбинация питания тлеющего разряда одновременно постоянным и высокочастотным напряжением показала возможность отдельно управлять распылением материала пробы и возбуждением спектральных линий [146, 187]. Наложение высокочастотного или сверхвысокочастотного поля на тлеющий разряд постоянного тока значительно усиливает слабые атомные линии и снижает интенсивность ионных линий [146, 189]. Например, коэффициент усиления интенсивности спектральных линий C , Mn , Pb , Sn и Zn при анализе медных и железных сплавов может достигать 17 раз [146]. Но отмечается, что эффективность такого типа разряда ограничена малым вложением высокочастотной мощности в разряд постоянного тока из-за пространственного разделения каналов разрядов, особенно при высоких концентрациях распыляемых атомов. Кроме того, в изученном совмещенном разряде наблюдаются сильные матричные влияния, возникающие на стадии атомизации пробы [189]. Для их снижения полезно использование в качестве внутреннего стандарта атомной линии матричного элемента.

Для тлеющего разряда постоянного тока, усиленного наложением высокочастотного поля, существует возможность устранения спектральных помех, обусловленных молекулярными полосами и линиями плазмообразующего газа [190, 191]. Данный эффект достигается с использованием модуляции напряжения питания (это можно применять для высокочастотного или постоянно-токового источников) и фазочувствительного усиления аналитического сигнала, эмиттируемого атомами образца. Оказывается, что молекулярные полосы и линии плазмообразующего газа очень чувствительны к модуляции напряжения в таком усиленном источнике. Авторам [191] удалось подобным способом устранить спектральное наложение линии $Al II$ на линию Al и наложения компонент молекулярной полосы OH на аналитические линии Bi , Mg и Sn .

С повышением интереса к анализу химического состава изоляторов самостоятельный высокочастотный тлеющий разряд приобретает все большее распространение в эмиссионном спектральном анализе. Высокочастотный (радиочастотный) тлеющий разряд питается током высокой частоты: от 100 кГц (чаще от 2 МГц [192]) до 60 МГц, а также микроволновые поля - 2450 МГц [11]; обычная мощность разряда - до 50 Вт; высокие напряжения питания (более 1000 В) [192]. Структура и внешний вид такого разряда при пониженном

давлении заполняющего газа аналогичны разряду постоянного тока (рис. 1, а).

Положительный столб высокочастотного разряда по своим спектральным характеристикам практически идентичен положительному столбу разряда постоянного тока. Отличия приэлектродных областей заключается в том, что в разные полупериоды (положительный и отрицательный) питающего напряжения один и тот же электрод оказывается то анодом, то катодом. В результате этого плазма разряда состоит из положительного столба и двух одинаковых приэлектродных областей. Распыленные атомы диффундируют от катода, производя установившийся, но не однородный градиент распределения атомов по пространству разрядной ячейки [13].

Как уже сказано выше, при анализе изоляторов с тлеющим разрядом постоянного тока на катоде-пробе практически мгновенно накапливается положительный заряд и распыление (атомизация) поверхности пробы прекращается. При использовании только одного высокочастотного напряжения, приложенного к электродам лампы тлеющего разряда, в течение полупериода, когда непроводящая проба является катодом, также как и в случае разряда постоянного тока, будет происходить накопление положительного заряда. Однако он будет скомпенсирован отрицательным зарядом электронов бомбардирующих поверхность положительно заряженной непроводящей поверхности пробы во время последующего полупериода высокочастотного поля [10, 24]. Поэтому никакой зарядки поверхности пробы при этом не наблюдается.

Во время полупериода, когда непроводящая проба включена положительным электродом, накопление на ней отрицательного заряда электронов будет происходить несколько быстрее, чем накопление положительного заряда ионов на поверхности пробы в следующем полупериоде, когда проба включена отрицательным электродом. Это обусловлено много большей подвижностью электронов по сравнению с положительными ионами [24]. В результате такого эффекта на поверхности пробы происходит возникновение постоянного отрицательного катодного потенциала (иногда его называют «смещение постоянного напряжения»). Это приводит к возникновению в высокочастотном тлеющем разряде усредненных по времени катода и анода, что позволяет осуществлять постоянное распыление поверхности пробы (виртуального катода) бомбардировкой положительно заряженными ионами. Подобное качество является основной особенностью и преимуществом высокочастотного тлеющего разряда перед традиционным разрядом постоянного тока [24]. Эффективность атомизации выше для условий разряда, приводящих к появлению большего катодного потенциала [193].

Следовательно, такой тлеющий разряд можно использовать для анализа компактных проводящих проб [103] (например, металлов и сплавов [125, 126, 168, 190, 191, 194-199 и др.]), а также прямого анализа непроводящих материалов без какой-либо модификации их поверхности [55, 198]. С использованием высокочастотного разряда сейчас анализируют самые разнообразные проводящие материалы и неметаллы, компактные, порошкообразные образцы и пленки, газы и жидкости (табл. 3). Данные в табл. 3 расположены по году опубликования работы. Отмечено повышение точности анализа и расширение предела обнаружения элементов в высокочастотном тлеющем разряде на два порядка по сравнению с искровым разрядом [42].

Скорости распыления различных металлов и сплавов (проводящие материалы) в высокочастотном разряде несколько ниже, по сравнению с постоянно-токовым разрядом [13, 196, 212], но они имеют один порядок величины [60]. Прямое сравнение эффективности распыления материалов пробы может быть сделано только для проводящих образцов [13]. По оценкам разных исследователей высокочастотный разряд мощностью 4-9 Вт дает примерно такую же скорость распыления, как тлеющий разряд постоянного тока при мощности 1 Вт. При одинаковой мощности разрядов время распыления обычно различается соответственно в 3-4 раза.

Но высокочастотный разряд обеспечивает возможность надежного анализа компактных непроводящих материалов с достаточно высокой скоростью эрозии [192], хотя скорость распыления непроводящих мишеней существенно меньше, чем проводящих (в ~ 10 раз [13]), что связано с различием катодного потенциала на поверхности пробы [193]. Толщина образца и его геометрия также могут быть важны для высокочастотного разряда, так как это определяет эффективность выделения высокочастотной энергии на поверхности и в теле непроводящего образца [13].

Дополнительным преимуществом высокочастотного разряда перед разрядом постоянного тока, проявляемым даже для проводящих образцов, является то, что данный разряд легко зажигается самостоятельно и быстро достигает стабильного режима работы [13], поддерживаемого долговременно. Оксидные загрязнения поверхности гораздо слабее влияют на стабильность этого разряда. Однако высокочастотные блоки питания требуют хорошего согласования с разрядной ячейкой для передачи мощности [13]. Отмечается, что даже в случае успешного решения этого вопроса наблюдаются большие потери мощности по сравнению с разрядом постоянного тока.

Так как электроны в своем движении быстро следуют изменению высокочастотного поля, то они интенсивно перемещаются между

Таблица 3

8 Примеры использования высокочастотного тлеющего разряда по Гримму для атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Литература	Объект анализа	Определяемые элементы	Примечание
1	2	3	4
200	Стекло, керамика	Основные и примесные	-
201	Проводящие материалы и изоляторы	Ba, Cu, Pb, Sr, Zn и др.	13,56 МГц
194	Сплавы на основе Cu, Fe	Основные и примесные	-
198	Порошкообразные и слоистые материалы, сплавы, керамики	Основные и примесные	-
114	Сплавы Cu и Al	Cr, Fe, Ni, Zn	ПО $\approx (0,1 \cdot n - 1 \cdot n) \cdot 10^{-4}$ % мас.; $S_r = 0,04$
202	Сплавы Cu и Al, низколегированные и нержавеющие стали	Основные и примесные	ПО $\approx 10^{-6}$ % мас.; $S_r = 0,001-0,05$
168	Cu, Al, ферросплавы	Примесные	ПО $\approx 10^{-6}$ % мас.
195	Благородные металлы	Примесные	-
27	Al, SiO ₂	Be, Cr, Fe, Mg, Mn, Si	ПО $\approx (1-50) \cdot 10^{-4}$ % мас.
192	Si ₃ N ₄ , покрытия SiC _x	Al, N, O, Si	Послойный анализ
73	Al	18 элементов	Атмосфера Ne, низкие ПО
203	Окрашенные металлические поверхности	Основные и примесные	Послойный анализ
204	Хлоруглеводороды	Br, C, Cl, S	Термоиспарение пробы; ПО $\approx n$ мкг/с; $S_r < 0,05$

1	2	3	4
205	Низколегированные стали	Примесные	ПО $\approx n \cdot 10^{-3}$ % мас.
171	Компактные образцы металлов и изоляторов	N, O	ПО $\approx (1-10) \cdot 10^{-4}$ % мас.
75	Керамика Masog	Основные и примесные	ПО $\approx (30-110) \cdot 10^{-4}$ % мас.
196	Фосфористая медь	Ag, Co, Mn, Ni	ПО $\approx n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$ % мас.
190	Сплавы Fe	Cu	ПО $\approx 8 \cdot 10^{-4}$ % мас.
80	Нержавеющая сталь	Примесные	-
199	Сталь	P	ПО $\approx 1,6 \cdot 10^{-4}$ % мас.
63	Сталь, латунь, Al	Si	-
108	Стеклянные порошки	Основные и примесные	ПО $\approx (1-10) \cdot 10^{-4}$ % мас.; $S_r < 0,1$; использование стандартных образцов NIST
206	Органические загрязнения в воде	Галогены	Отделение галогенов от жидкой фазы
207	Стекла	Основные и примесные	-
207	Металлы	Примесные	-
208	Пленки SiO ₂ , TiO ₂ , BaTiO ₃ на кремниевой подложке	Основные	Послойный анализ
18	U, Pu, смешанные оксиды U и Pu, остеклованные ядерные отходы	Легкие элементы	-
18	Низколегированные стали	C, N, O	ПО $\approx (10-40) \cdot 10^{-4}$ % мас.
209	Многослойные покрытия Al/Ti, CrN/CrAlN/CrN на стали	Основные	Послойный анализ

1	2	3	4
126	Низколегированные стали	Примесные	-
197	Fe-Al	Al	ПО $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ % мас.
128	Чистое Fe, аустенитная нержавеющая сталь, латуни, Al-Si, Zn-Al-Si и другие сплавы Zn	Основные и примесные	-
210	Покрытия Zn и Zn-Ni на стали	Al, Fe, Ni, Pb, Si, Zn	Послойный анализ
211	Пленка SiO ₂ на кремнии	Основные	Послойный анализ
165	Рыба	Hg	ПО $\approx 1-3$ нг/мл; в сочетании с капиллярной газовой хроматографией
85	Покрытия TiN, TiC, TiCN, Cr ₇ C ₃ , CrN, MoS ₂ + Ti	Основные	Послойный анализ
191	Al и Cu	Al, Bi, Mg, Sn	ПО $\approx n \cdot 10^{-4}$ % мас.
60	Zn и Zn-Ni покрытия на стали	Основные	Послойный анализ
60	Бронзы, нержавеющие стали, Al-Ni, сплавы Ni	Al, Cu, Fe, Ni, Pb, Si, Zn	-
127	Стекло	Примесные	ПО $\approx n \cdot 10^{-4}$ % мас., линейные графики 1-500 млн ⁻¹ ; S _r < 0,25
79	Костный материал	Основные и примесные	-

Примечание. S_r – относительная погрешность определения; ПО – предел обнаружения.

электродами и на своем пути обеспечивают более эффективное возбуждение и ионизацию атомов [24, 196]. Поэтому в высокочастотном разряде наблюдается существенное повышение интенсивности спектральных линий по сравнению с разрядом постоянного тока [212, 213]. Особенно наглядно это проявляется в разрядах при одинаковой мощности и в условиях единой разрядной ячейки [50]. Это является вторым основным преимуществом высокочастотного тлеющего разряда [24], так как он, обеспечивая примерно равный с тлеющим разрядом постоянного тока аналитический сигнал, может функционировать при одинаковом токе разряда, но меньшем давлении газа, что приводит к малому переносу материала пробы и слабым спектральным помехам. Но необходимо отметить, что иногда в высокочастотном разряде регистрируется более высокая интенсивность спектральных линий по сравнению с разрядом постоянного тока [196].

В [128, 214] подчеркивается, что высокочастотный тлеющий разряд при изменении основных операционных параметров проявляет аналогичное поведение с разрядом постоянного тока. Изучено влияние мощности разряда и давления аргона на характеристики распыления и форму кратера для металлических образцов и изоляторов [214]. Показано, что изменения высокочастотной мощности производят гораздо меньшие отклонения в интенсивности эмиссии спектральных линий, чем относительно слабые изменения в давлении газа. Сигнал возбуждения атомов при оптимальном давлении рабочего газа увеличивается с ростом мощности высокочастотного разряда [193].

Изучены аналитические возможности высокочастотного разряда в атомно-эмиссионной спектроскопии, когда мощность и катодный потенциал постоянны, а напряжение и давление рабочего газа варьируются [60]. По мнению авторов [128], необходим выбор удобной пары из трех независимых ключевых операционных параметров высокочастотного тлеющего разряда (мощность, катодный потенциал поверхности образца и давление рабочего газа) для фиксирования на определенном уровне с целью высокоточного измерения интенсивности спектральных линий или скорости распыления материала пробы. Эксперименты показали, что 1 %-ная погрешность измерения последних характеристик достигается при стабилизации мощности, давления разряда и вариации катодного потенциала или фиксировании давления и катодного потенциала при изменении мощности разряда.

В высокочастотном тлеющем разряде возможно управление катодным потенциалом путем наложения на электроды дополнительного постоянного напряжения [197, 215]. В результате этого большее число электронов может протекать вдоль канала дуговой цепи, включая тело плазмы, из заземленного электрода к электроду-

образцу. Это позволяет эффективно увеличивать чувствительность атомно-эмиссионного спектрального анализа, так как атомные линии малой энергией возбуждения увеличивают свою интенсивность в 10-20 раз. Авторы [215] приходят к заключению, что величина отрицательного катодного потенциала на электроде мощности в высокочастотном тлеющем разряде является очень важным параметром для поддержания разряда.

Изучено влияние частоты возбуждающего источника на различные характеристики разряда [187, 216, 217]. Изменение частоты разряда от 2 до 32 МГц воздействует как на процесс катодного распыления, так и на процессы возбуждения [216, 217]. При повышении частоты разряда катодный потенциал на электроде мощности значительно снижается и это приводит к уменьшению скорости распыления [75, 187]. При частоте 40,68 МГц распыление пробы практически прекращается. Скорость распыления проводящих образцов максимальна при низкой частоте источника питания, обеспечивая, в частности, высокие энергии производимых ионов [75]. Излучение ионных и нерезонансных атомных линий с высокой энергией возбуждения ослабевает с уменьшением частоты от 32 до 2 МГц разряда, в то время как для резонансных линий наблюдается обратный эффект [216, 217]. При высоких частотах атомная эмиссия достигает максимума в случае вклада в разряд определенной высокочастотной мощности, в то время как при низких частотах сигнал атомной эмиссии монотонно возрастает с повышением мощности разряда [75].

При одинаковом давлении аргона соотношение интенсивностей спектральных линий $Ag I$ с высокими энергиями переходов больше для высокочастотного разряда в сравнении с разрядом постоянного тока [212], однако оно не отличается для линий $Ag II$. Изучено влияние давления аргона на интенсивность спектральных линий [212] и разрешение по глубине при послойном анализе [209]. Показано существование прямой связи между интенсивностью спектральных линий аргона и интенсивностью спектральных линий элементов и распыляемых изоляторов [218]. Учет этой зависимости позволяет, при отсутствии подходящих по матрице образцов сравнения, компенсировать различие в интенсивности эмиссии, наблюдаемое при анализе непроводящих образцов разной толщины.

Варьируя давление газа, можно добиться получения для разных матриц в высокочастотном тлеющем разряде одинаковой интенсивности спектральных линий. Отмечается, что можно создать для высокочастотного и постоянно-токового тлеющих разрядов эквивалентные операционные режимы, когда два источника имеют одинаковые характеристики распыления и возбуждения спектров [219]. Эти условия можно найти, по мнению авторов, достаточно просто и сравнения интенсивностей спектральных линий $Ag II$, так как эти линии

всегда испускаются плазмой. По оценкам авторов [219], в этом случае даже можно получить единый градуировочный график для двух источников. Однако подобные предположения, по нашим оценкам, пока никак не реализованы.

На основании зондовых измерений авторы [218] приходят к заключению, что давление рабочего газа по сравнению с мощностью разряда является ключевым операционным параметром, определяющим интенсивность спектральных линий элементов. Изменение мощности разряда производит существенно меньшие относительные вариации в интенсивности эмиссии атомов. Количественный послойный анализ многослойных непроводящих структур может быть проведен с большими погрешностями, если алгоритм количественного анализа требует изменения давления во время распыления последовательных слоев материала с целью поддерживать на постоянном уровне ток разряда и катодный потенциал [218].

Проведено сравнение высокочастотного и постоянно-токового тлеющих разрядов с усиленным газовым потоком — до 800 мл/мин [205]. Установлено, что потеря веса образца при таких операционных условиях в режиме постоянного тока выше в 3 раза, чем при использовании высокочастотного источника. Кратковременная стабильность высокочастотного разряда оценивается погрешностью менее 1 %, долговременная — менее 5 %. Диапазон линейности градуировочных графиков для двух источников составляет 2-3 порядка величины и увеличивается при использовании внутреннего стандарта. Соотношение сигнал/шум варьирует от образца к образцу при анализе непроводящих проб с использованием высокочастотного разряда, что доводит значение S_r до 0,25 [127].

Изучена возможность применения в качестве рабочего газа в высокочастотном тлеющем разряде неона [73], смеси Ar-He [80]. Установлено, что при повышении давления гелия в разряде (0–2000 Па) происходит увеличение интенсивности спектральных линий примесных элементов в стали, независимо от давления аргона [80]. Разряд в смеси Ar-He позволяет регулировать скорость распыления и интенсивность спектральных линий в широких пределах.

Однако, по данным [207], добавление гелия к аргону не слишком улучшает пределы обнаружения элементов в компактных металлических образцах. Но такие непроводящие образцы, как стекла, для которых аналитический сигнал элементов сильнее зависит от влияния давления рабочего газа и условий распыления (скорость распыления, форма кратера), имеют преимущество перед металлическими образцами в условиях возбуждения спектров. Авторы [207] установили, что размер кратера линейно зависит от добавки гелия к аргону. По их мнению, парциальное давление аргона является

наиболее критическим параметром, влияющим на характеристики распыления. А добавление гелия значительно увеличивает интенсивность эмиссии без серьезного влияния на скорость распыления. Использование смеси Ar-He может улучшить аналитические характеристики разряда при проведении послыонного анализа.

Высокочастотный тлеющий разряд имеет короткое время стабилизации разряда и малые вариации сигнала за весь период работы источника [198]. Уровень шума в таком разряде очень низкий [190], а соотношение сигнал/шум выше, чем в разряде постоянного тока [196]. Поэтому пределы обнаружения проводящих и непроводящих образцов в высокочастотном тлеющем разряде ограничены только шумами детектора излучения [75, 220]. Воспроизводимость соотношения сигнал/шум в высокочастотном тлеющем разряде составляет 2,6 %, в то время как в разряде постоянного тока — 5 % [196]. Эти характеристики в сочетании с усиленным возбуждением спектральных линий обеспечивают возможности снижения пределов обнаружения определяемых элементов. По оценке авторов [206], пределы обнаружения элементов в высокочастотном разряде в три раза лучше, чем в разряде постоянного тока. Однако экспериментально чаще всего находят, что пределы обнаружения в высокочастотном разряде примерно на порядок величины хуже, чем при анализе с разрядом постоянного тока [27, 220]. Для проводящих образцов при частоте 20 МГц предел обнаружения элементов составляет 0,1 мкг/г, а при 3 МГц — 20 мкг/г [75].

Для высокочастотного тлеющего разряда характерна хорошая кратковременная ($S_r < 1\%$) и долговременная ($S_r < 5\%$) стабильность [126], широкий диапазон градуировочного графика — (3-4) порядка величины (для определения Br, C, Cl и S в газообразных углеводородах — до 4-5 порядков величины [204]), особенно при использовании в качестве внутреннего стандарта линии матричного элемента (например, Si при анализе стекол [108]). Использование интенсивности спектральных линий аргона в качестве внутреннего стандарта является пока нерешенной проблемой при использовании тлеющего разряда с высокочастотным источником [203], хотя и применяется на практике [127].

По другим оценкам время установления постоянного режима горения тлеющего высокочастотного разряда для проводящих материалов составляет 4 мин [193] или (5-7) мин [220]. За этот промежуток времени дрейф сигнала составляет до 10 % [220]. После этого разряд горит стабильно и $S_r = 0,02-0,003$ [193, 220].

Авторы [192] приходят к заключению, что для непроводящих материалов с высокочастотным разрядом достигаются такие же стабильность и воспроизводимость, как для тлеющего разряда

постоянного тока с проводящими материалами. Лучшие результаты по воспроизводимости получаются, когда мощность и высокочастотное напряжение фиксированы, а при разработке методики анализа варьируется давление газа. Но в некоторых случаях наблюдаются малые изменения интенсивности спектральных линий во времени, можно использовать для повышения чувствительности анализа [198]. Кроме того, аналитический сигнал в высокочастотном тлеющем разряде зависит от толщины образца [10].

Как это видно из вышеизложенного, в тлеющем высокочастотном разряде больше влияющих операционных параметров, чем в разряде постоянного тока. Поэтому работать с таким источником несколько сложнее, чем с разрядом постоянного тока [10]. Однако высокочастотный тлеющий разряд позволяет более гибко варьировать условия анализа проводящих проб и изоляторов.

Основные физические характеристики (концентрация электронов, положительно заряженных ионов, средние энергии и температуры электронов, функции распределения энергии электронов) высокочастотных тлеющих разрядов были измерены с помощью зондов эмиссии в Ar [81, 221, 222], He и смеси Ar-He [81]. Для эффективной калибровки подобных экспериментальных задач разработаны контролируемые компьютером системы зонда [223].

С помощью зондовых измерений установлено, что в случае проводящего медного образца концентрация электронов в разряде составляла 10^9 - 10^{10} см⁻³, а их температура – (2-5) эВ [221]. Для кварца фиксированы меньшая температура электронов и понижение их плотности в два раза.

Зондовые измерения показали, что в высокочастотном разряде достигаются большие энергии электронов, чем в разряде постоянного тока, что и обеспечивает повышение эффективности возбуждения спектральных линий [196]. Основываясь на зондовых измерениях, объяснены различия в характеристиках плазмы между проводящими образцами и изоляторами, между высокочастотным и постоянным разрядом [224]. По мнению авторов [224], зондовые измерения характеристик плазмы высокочастотного тлеющего разряда могут служить основанием для изучения возможности создания матричных типов образцов сравнения в атомно-эмиссионном спектральном анализе.

С использованием Фурье-спектроскопии показан перенос заряда возбужденными атомами рабочего газа (Kr или Ar) [225] в высокочастотном тлеющем разряде. Метастабильные состояния этих атомов также ответственны за перенос заряда и возбуждение линий II. Также с помощью Фурье-спектроскопии изучено самопоглощение спектральных линий в высокочастотном тлеющем разряде [226]. При рассмотрении резонансных переходов матричных элементов

установлено, что возможности самопоглощения для тлеющего разряда как и других источников возбуждения атомных спектров, являются достаточно строгими. Никаких аналитически удовлетворительных операционных условий разряда, которые бы снижали самопоглощение спектральных линий, не найдено. Авторы [226] утверждают, что такие условия найти маловероятно, поэтому не имеет никакого смысла как изменять для этих целей операционные условия, которые обычно используются для анализа. Учитывая возможность самопоглощения спектральных линий, лучше использовать нерезонансные переходы матричных элементов, чем их резонансные переходы. Но основные резонансные переходы элементов со следовым и малым содержанием в пробе практически свободны от значительных погрешностей из-за самопоглощения. Однако, по мнению авторов [226], необходимо дальнейшие исследования для более широкого диапазона определяемых элементов, переходов, типов образцов и разрядов.

Предложены разнообразные конструкции разрядной ячейки для оптимизации анализа непроводящих материалов [227]. Изучено влияние размеров анода и положения точки ввода газа на пространственное распределение атомов меди из катода, что необходимо для целей атомно-абсорбционного анализа. Показана важная роль диаметра отверстия анода на характеристики заряженных частиц и условия возбуждения спектров (зондовые измерения) [222]. По утверждению авторов, найдены условия, обуславливающие снижение самопоглощения спектральных линий и высокую степень специфичности для масс-спектрометрических измерений.

Возможна реализация конструкции тлеющего разряда планарным магнетроном [126, 228, 229]. Это дает возможность повысить скорость распыления проводящих и непроводящих проб [14, 27]. Наложение электрического поля плазмы в темном катодном пространстве и магнитного поля от кольцевого магнита расположенного прямо позади образца, приводит к образованию ловушки электронов. В этом случае отмечено наблюдение бимодального распределения энергии электронов с максимумами при 3-6 эВ и 14-19 эВ [221] и повышение плотности электронов в разряде. Последняя характеристика увеличивает эффективность возбуждения ионизации атомов, что можно использовать для эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии [229]. Например, в работе [126] наблюдалось возрастание интенсивности сигнала Cu I в три раза. Авторы [14] отмечают повышение интенсивности атомных резонансных и нерезонансных линий меди и линий Cu II — на порядок величины.

Проведено сравнительное изучение влияния напряжения и силы тока постоянно-токового [25] и высокочастотного разрядов в магнитном поле [27] на интенсивность спектральных линий в плазме. Авторы [27] пришли к заключению, что эти характеристики аналогичны. В [27]

установлено, что интенсивность спектральных линий в разряде с наложением магнитного поля увеличивается пропорционально корню квадратному из величины тока разряда. Изучено энергетическое распределение ионов определяемых элементов и рабочего газа в зависимости от давления в разрядной камере при наложении магнитного поля [110].

Катодный потенциал практически не зависит или слабо зависит от мощности разряда и давления газа при 30-80 Па [228]. Но при снижении давления менее 30 Па обнаружено резкое увеличение катодного падения, что свидетельствует об изменении операционного режима разряда. По данным [126] наложение магнитного поля при давлении аргона выше 530 Па не изменяет катодный потенциал и скорость потери веса образца. Однако при более низком давлении газа наблюдается значительное уменьшение катодного потенциала. Это должно, по нашему мнению, изменять скорость распыления пробы. Но авторы [126] заключают, что наложение магнитного поля на высокочастотный разряд увеличивает возбуждение распыляемых атомов, не влияя на скорость распыления.

По данным [228] магнетронный источник обеспечивает много большую скорость распыления проводящих и непроводящих образцов, чем высокочастотный разряд без магнитного поля. Наиболее высокая скорость распыления найдена при минимальном давлении рабочего газа, что согласуется с данными для разряда постоянного тока [228]. Изучены условия, приводящие к риску плавления анализируемых твердых материалов в высокочастотном тлеющем разряде [203]. В результате этого для предотвращения расплавления предложена и использована специальная система охлаждения образца.

К сожалению, наложение кольцевого магнитного поля приводит к тому, что распыление материала пробы преимущественно происходит по кольцевому кратеру неодинаковой (неровной) формы (кратер глубже по углам [14], где выше плотность плазмы), что не позволяет применять этот режим для изучения концентрационных профилей элементов по глубине слоя [14, 24]. По данным авторов [203], комбинацией операционных параметров можно добиться очень плоской формы кратера как для краски, так и для подложки металла, без накопления перенесенного материала по кругу кратера на непроводящей поверхности или металле. В этом случае появляется возможность проведения надежной конверсии измеряемой характеристики «интенсивность спектральной линии — время» в необходимую зависимость «концентрация элемента — толщина слоя пробы».

Из всех возможных матриц, с которыми приходится иметь дело аналитику, полимерные материалы создают наибольшие трудности проведения элементного количественного анализа [230]. Полимеры и полимеры используются как обычные компоненты в огромном

количестве материалов: пластики, синтетическая резина, волокна, большинство клеев, красок и др. Полимеры широко применяются как структурные материалы в современной электронике и оптике (подложки, покрытия). Полимерные пленки разнообразного состава и свойств употребляются как защитные покрытия и упаковочный материал.

Высокочастотный тлеющий разряд, обладая уникальными возможностями распыления непроводящих материалов, возбуждения и ионизации распыленных атомов, позволяет решить проблему элементного анализа в отношении компактных полимерных материалов или пленок. Он дает возможность реализовать легкий пробоотбор полимерных материалов различных по размеру и форме, достаточно быструю скорость распыления ($\sim 0,1-1,0$ мкм/мин), возможность анализа по глубине, высокую чувствительность атомно-эмиссионного анализа, включая определение ключевых элементов [230]. Относительно мягкие инертные условия внутри плазмы отрицательного свечения дают достаточно простые масс-спектры, которые легко интерпретировать, подобно масс-спектрам в методе вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС, SIMS). Полученные в результате анализов соотношения содержаний элементов могут быть использованы для получения простых эмпирических формул органических веществ. Фрагментация ионов в высокочастотном тлеющем разряде позволяет уточнить формулу полимерного материала [230].

С использованием высокочастотного разряда можно проводить анализ газов. Например, описан способ определения Br, C, Cl, S в жидких хлоруглеводородах, переводимых в парообразное состояние термоиспарением [204]. По соотношению интенсивностей спектральных линий углерода и хлора удается проводить определение формулы углеводорода [204]. Высокочастотный разряд может быть использован как детектор для капиллярной газовой хроматографии, например, при определении ртути в рыбе [165].

С помощью высокочастотного разряда можно определять содержание кислорода и азота в металлах и изоляторах с пределами обнаружения ПО $\approx (1-10)$ млн⁻¹ [171]. Поскольку проведению анализа мешают высокие содержания этих элементов в атмосфере, то необходимо применять ультрачистый рабочий газ, специальную конструкцию разрядной камеры, ее предварительную очистку камерой сжиганием циркониевого геттера.

При модулировании тока высокочастотного разряда и использовании селективного усилителя можно резко снизить спектральные помехи линий Ag I на Fe I и компонент молекулярной полосы OH на Bi I [170]. Это связано с разным влиянием тока разряда на интенсивность спектральных линий атомов рабочего газа и распыляемых атомов пробы.

Высокочастотный тлеющий разряд, так же как и разряд толстого тока, хорошо применим при определенных операционных условиях для послойного анализа материалов [214]. Таких примеров уже достаточно много (табл. 3). Высокочастотный разряд особенно перспективен для исследования органических и металлоорганических покрытий. Роль каждого слоя покрытия должна хорошо пониматься специалистами. Основное значение здесь имеет химический состав соединений в покрытии. Основной методической задачей для использования высокочастотного разряда в послойном анализе является численная интерпретация результатов измерений, то есть переход от сравнительно легко измеряемой зависимости интенсивности спектральных линий от времени распыления интенсивности в зависимости концентрации определяемого элемента от глубины слоя.

Для количественного послойного анализа проводящих покрытий можно использовать два способа: стабилизация давления рабочего газа и мощности разряда при варьировании катодного потенциала или стабилизация давления и катодного потенциала при возможности изменения мощности [210]. Например, для обоих режимов получены одинаковые количественные концентрационные профили по глубине покрытий Ni-Zn на стали, так как интенсивность спектральных линий получается пропорциональной скорости распыления и концентрации определяемых элементов в различных матрицах. Отмечено, что относительная интенсивность спектральных линий цинка и железа не зависит от значения катодного потенциала или мощности разряда [210]. Существенные изменения в эффективности возбуждения спектральных линий наблюдаются при переходе между непроводящим и проводящим материалом пробы [203].

Когда послойно анализируются непроводящие материалы, как и для новых объектов анализа для спектроскопистов, то здесь могут проявиться и новые необычные эффекты. Например, при изменении хода изменения концентраций кремния, углерода, кислорода, водорода по глубине прозрачных пленок оксида кремния на алюминии (использовался диапазон длин волн 120-170 нм) наблюдаются интерференционные изменения интенсивности спектральных линий за счет интерференционного эффекта в пленке при отражении света от подложки [208]. Поэтому особенно сильно это нежелательное явление наблюдается на длинноволновых аналитических линиях. Но данный эффект можно использовать для определения толщины пленки или коэффициента ее преломления [211].

В принципе, высокочастотный тлеющий разряд с коммерческим источником питания является таким же простым, как и постоянно-токовый разряд [13]. Однако повышенная цена специально разрабатываемых источников питания [192], большая сложность и мало известная для многих

аналитиков природа действия высокочастотных разрядов обуславливают пока ограниченную применимость данного типа разряда для рутинных измерений.

4. Микросекундный импульсный тлеющий разряд

Операционные условия тлеющего разряда постоянного тока очень часто ограничены максимальным уровнем мощности, который может быть подведена к разрядной ячейке [13], так как это может привести к расплавлению поверхности образца и потере основных преимуществ катодного распыления материала пробы. Однако резкое увеличение мощности разряда можно осуществить в случае приложения импульсного питания. В этом случае, при одинаковой средней мощности, можно использовать гораздо более высокие пиковые напряжения (более высокая мгновенная мощность) [24], чем при применении постоянного напряжения. Это должно обеспечивать более энергичное распыление материала пробы. Происходящее одновременно усиление тока в импульсе разряда может позволить повысить эффективность возбуждения атомов и их ионизацию. Если аналитический сигнал регистрировать только в момент подачи импульса напряжения, то это должно приводить к резкому увеличению соотношения сигнал/фон.

Действительно, высокий отрицательный импульс напряжения, приложенный к катоду, обеспечивает импульсное распыление пробы и короткий промежуток времени. Атомы пробы диффундируют через тлеющий разряд, сталкиваются с электронами, атомами и ионами аргона, генерируют импульсные аналитические сигналы. Данные сигналы можно измерять в любой момент развития импульса или после прекращения импульса с целью достижения оптимальных аналитических результатов.

Изучено влияние условий разряда на временные характеристики сигналов распыляемых атомов и газообразных веществ [23]. Исследованы временные профили сигналов с разрешением 2 мс с использованием атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии [139]. Изучено временное и пространственное изменение плотности веществ во время цикла импульса [232]. Отмечено, что наблюдается релаксация высоковозбужденных атомов меди, производимых при рекомбинации с ионами меди во время после окончания импульса. Экспериментально получена двумерная карта пространственного распределения возбужденных и ионизованных атомов меди [232]. Измерено время диффузии распыленных атомов от поверхности катода до пробоотборного конуса масс-спектрометра при различных этих расстояниях, давлениях газа и мощности импульсного разряда [223].

значается, что эти значения близки к теоретическим. Изучено поведение возбужденных, метастабильных и ионизованных атомов с целью исследования механизмов в тлеющем разряде [139].

Согласно представлениям [24], аналитически важные ионы и отрицательные ионы плазмы образуются во время различных частей импульса. Так, например, аргонные ионы образуются непосредственно, когда приложен импульс напряжения, в то время как распыление атомов и ионов из катода происходит с некоторой задержкой [10]. Импульсный сигнал эмиссии показывает разный временной отклик от ионных линий [234]. Поэтому соединение разрешенного во времени производства ионов с разрешенным во времени детектированием может существенно снизить спектральные помехи [24] и увеличить соотношение сигнал/шум. Например, по данным [235] наблюдается увеличение соотношения сигнал/шум в 2 раза (в 5-10 раз [236]) по сравнению с разрядом постоянного тока. Детектор с разрешением во времени снижает предел обнаружения для тлеющего разряда в 5-10 раз [235]. Импульсная регистрация сигнала позволяет снизить на одну треть фон сигнала катод от воздуха по сравнению с разрядом постоянного тока [235].

Для импульсного разряда появляются дополнительные операционные возможности: регулирование ширины импульса и частоты его повторения [13]. Лучшие характеристики обнаруживает импульсный разряд, использующий короткие импульсы с большой частотой повторения [234, 237]. Если первоначально использовали импульсный разряд с длительностью импульса в несколько микросекунд [13, 24], то сейчас - обычно длительностью порядка 10 мкс частотой около 400 Гц [24]. Поэтому зачастую разряд так и называют микросекундный импульсный тлеющий разряд.

Рабочее напряжение может быть до 3000 В, а ток в импульсе - сотни миллиампер. Поэтому, по сравнению с разрядом постоянного тока, можно осуществлять бомбардировку катода ионами более высокой энергии [24], обеспечивать большую эффективность распыления [24, 236, 238], производить аналитический сигнал значительно большей интенсивности [231, 238] и лучшую аналитическую чувствительность по сравнению с разрядом постоянного тока [24, 234], более эффективно использовать образец [238]. Импульсный разряд обеспечивает повышение атомной эмиссии до двух порядков величины [13] (на несколько порядков [237]), по сравнению с разрядом постоянного тока.

Обзор литературы показывает, что данный вариант тлеющего разряда очень интенсивно исследуется в последнее время [239]. Постоянно отмечаются следующие его основные достоинства по сравнению с традиционным разрядом постоянного тока:

более высокая скорость распыления атомов;

- более эффективные ионизация и возбуждение атомов, что обеспечивает лучшую чувствительность в элементном анализе;
- возможность разделения во времени сигналов различных компонентов плазмы [10, 237, 238];
- возможность комбинации разряда с импульсом зондирующего лазера;
- лучшая применимость для спектроскопических методов атомной абсорбции, атомной флуоресценции, атомной эмиссии и масс-спектрометрии [237, 238].

Некоторые примеры применения импульсного тлеющего разряда в задачах анализа приведены в табл. 4. Данные в табл. 4 приведены в соответствии с годом опубликования работ. Считается, что основным направлением применения такого источника возбуждения спектров является количественный анализ по глубине профиля [236]. Разряд обладает достаточно хорошей долговременной стабильностью.

Например, импульсный разряд удовлетворяет по точности, воспроизводимости, многоэлементности, скорости проведения анализов, возможности автоматизации контроля и стоимости проведения высокоточного контроля золота в его сплавах [140]. Авторы этой работы отмечают, что погрешность определения золота с использованием данного разряда сравнима с погрешностью пробирного метода анализа. С помощью микросекундного импульсного разряда можно анализировать непроводящие материалы [235].

Изучено влияние напряжения ширины и частоты импульса, а также давления рабочего газа на разрешение по глубине и форму кратера [242]. Вогнутая форма кратера наблюдается для низкого напряжения, выпуклая – при высоком. Критерий плоского дна кратера и хорошего разрешения по глубине выполняется только в ограниченном диапазоне напряжения при каждом значении давления рабочего газа. Частота импульса и его ширина имеют меньшее влияние на геометрическую форму кратера при послойном анализе [242]. Разряд обеспечивает повышенные возможности контроля над скоростью распыления [238] за счет регулирования частоты и ширины импульса. Это уже гораздо более гибкая техника, позволяющая получать как очень низкие контролируемые скорости распыления – вплоть до атомных слоев, так и высокие скорости испарения.

Микросекундный импульсный разряд обеспечивает определенные преимущества для измерения тонких пленочных покрытий [234], которые трудно анализировать с использованием разряда постоянного тока [236]. Слои толщиной менее 10 нм уже хорошо разрешаются в данном разряде. Возможен анализ широкого диапазона слоев от нескольких нанометров до десятков микрометров

Примеры использования импульсного тлеющего разряда по Гримму для атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Литература	Объект анализа	Определяемые элементы	Примечание
240	Легированная сталь	V	Устранение спектральной помехи Ar I; $S_r = 0,001-0,025$
241	Тонкие пленки	Основные	Послойный анализ
242	Различные марки стали, компьютерные многослойные диски	Основные и примесные	Послойный анализ
236	Различные марки стали	Cu	-
140	Сплавы Au с Ag, Cu, Zn	Au	Точность определения сравнима с пробирным анализом
235	Медь, различные марки стали, чугун	Fe, Ni, Fe, N, P, Pb, S, Si	- - -

Примечание. S_r – относительная погрешность определения.

при регулировании частоты и ширины импульса [242]. Эти характеристики позволяют лучше контролировать убыль образца при катодном распылении [236].

Для определения профиля концентрации элементов по глубине необходимо, как и в случае других типов тлеющего разряда, определить концентрацию определенного элемента как функцию глубины слоя. При этом аналитики оперируют с такими понятиями, как скорость распыления [236]

$$q_m = \Delta m / (t \cdot f)$$

(Δm – изменение массы образца; t – длительность одного импульса, f – частота импульсов) и скорость проникновения

$$V = q_m / (A \cdot \rho),$$

где A – площадь распыления; ρ – плотность материала. Например, для микросекундного импульсного тлеющего разряда наблюдаются следующие скорости распыления и скорости проникновения для различных материалов [236] (табл. 5).

Таблица

Скорости распыления и проникновения для некоторых металлов и сплавов с использованием микросекундного импульсного разряда

Материал	Скорость распыления, нг/импульс	Скорость проникновения, нм/импульс
Латунь	0,83	0,0078
Железо	0,12	0,0012
Никель	0,27	0,0024
Медь	0,67	0,006
Цинк	1,74	0,020
Серебро	2,06	0,016

В результате того, что скорости распыления и проникновения различны для разных матриц, а это отражает только физическую природу материалов, а не особенность приборов, градуировочный график, например, для определения широкого диапазона концентраций меди в различных матрицах получается нелинейным [236]. Для спрямления градуировочного графика используется прием нормирования измеренной интенсивности J по скорости распыления:

$$J_{\text{нормир.}} = J \cdot (q_{\text{сравнения}} / q_m),$$

где $q_{\text{сравнения}}$ – скорость распыления материала, выбранного за опорный.

Возможно применение второго импульса с варьируемой задержкой после первого импульса. В этом случае полный разряд состоит из серии двойных импульсов, в котором каждый второй импульс в серии повышает интенсивность эмиссии атомов определяемых элементов, производимых в первом импульсе [243]. Использование

катодной лампы с двойным импульсным питанием, позволяет разделить процессы атомизации и возбуждения спектра, устранить спектральные помехи определению ванадия по линии $V\ 437,92\text{ нм}$ от линии $Ag\ 437,97\text{ [240]}$.

Изучены характеристики микросекундного импульсного разряда, ионизированного микроволновым полем для атомно-эмиссионной спектрометрии. Изучены процессы возбуждения в подобном тандемном источнике [244]. Отмечено, что при давлении менее 180 Па импульсный разряд хорошо стыкуется с микроволновым разрядом и эмиттирует интенсивные линии определяемых элементов. Когда давление рабочего газа превышает 200 Па, наблюдается два эмиссионных пика, независимых от времени. Один принадлежит импульсному разряду, а второй — микроволновому. Наблюдается сдвиг во времени между эмиссионными сигналами меди и цинка, что связано со скоростью диффузии атомов. При высоком давлении наблюдается самопоглощение для линий $Cu\ I$ в импульсном разряде. По мнению авторов [244], использование микроволнового тлеющего разряда может устранить самопоглощение атомных и ионных линий. Для изученного тандемного источника соотношение сигнал/шум улучшается более чем на порядок величины, кратковременная стабильность составляет менее 3 % по сравнению с 1 % для импульсного разряда. Данный источник признан перспективным для спектрального анализа.

По-видимому, в ближайшее время следует ожидать комплектования серийных приборов тлеющего разряда разнообразными источниками питания по выбору аналитика.

Исследование физических характеристик разрядов

Для понимания и оптимизации результатов с аналитической техникой тлеющего разряда как атомизатора, источника возбуждения спектров и источника ионов нужно знать фундаментальные процессы, происходящие в плазме такого разряда [229, 245], и, в первую очередь, процессы распыления материалов, возбуждения спектральных линий. При этом необходимы данные по диагностике температуры, концентрации электронов, плотности атомов и ионов определяемых элементов [229] в различных условиях разряда. Поэтому для улучшения аналитических характеристик такого спектрального источника требуется тщательное изучение тлеющего разряда путем экспериментального исследования свойств его плазмы и моделирования процессов, происходящих в разряде [10].

В плазмах низкого давления обычно присутствуют электроны, многократно ионизованные атомы, нейтральные атомы и молекулы (как правило, двухатомные) [11]. В зависимости от экспериментальных условий ионы, атомы или молекулы являются доминирующими в

разряде. Тлеющий разряд, питаемый постоянным током или высокочастотным напряжением, обладает вольт-амперной характеристикой, определяемой диаграммой Пеннинга [14]. Согласно этой диаграмме, основная возможность применения тлеющего разряда в атомно-эмиссионной спектроскопии существует в нижней нормальной части диаграммы. В данной области плотность чисто положительного заряда на фронте катода или образца является высокой, падение напряжения большое, а плотность тока – низкой. Вблизи катода ионы имеют высокую энергию и это обуславливает интенсивное распыление материала катода-пробы. В части разряда, расположенной несколько дальше от катода, отрицательное тлеющее свечение наблюдается при нейтральности зарядов и малом электрическом поле. Здесь достигаются лучшие условия для процессов возбуждения спектральных линий атомов и их ионизации.

В плазме тлеющего разряда происходят ударные и другие процессы, которые приводят к тому, что атомы плазмообразующего газа, как и атомы определяемого элемента, возбуждаются и ионизируются [14]. Можно выделить следующие процессы:

- для плазмообразующего газа (А):

$A + e \Rightarrow A^*, A^+, A^{**}$ (электронный удар);

- для атомов образца:

$M + e \Rightarrow M^*, M^+, M^{**}$ (электронный удар),

$M + A^* \Rightarrow M^{**} + A$ (Пеннинговская ионизация метастабильными атомами),

$M^+ + e \Rightarrow M + h\nu$ (радиационная рекомбинация),

$M + h\nu \Rightarrow M^*$ (радиационный захват).

Далее возможны такие процессы, как возбуждение и ионизация ударами быстрых атомов и ионов, а также асимметричным переносом заряда.

Селективность возбуждения многих спектральных линий в тлеющем разряде обусловлена специфичностью вышеуказанных процессов в плазме разряда. Поэтому такие особенности необходимо идентифицировать и использовать для улучшения определенных аналитических характеристик тлеющего разряда [14]. Обсужден механизм возбуждения интенсивных спектральных линий в далеком ультрафиолете для тлеющего разряда в аргоне, неоне, азоте, а также в смесях этих газов [149].

Эмиссия линий от материала образца и плазменного газа (Ar) вносит доминирующий вклад в радиационный фон тлеющего разряда. При постоянном напряжении и токе разряда интенсивность эмиссии аргона также практически постоянна и не зависит от давления рабочего газа [229], но в некоторых случаях зависит от состава матрицы образца

Для постоянно-токового тлеющего разряда изучены спектральные линии хрома в диапазоне 200–400 нм (2049 атомных и ионных линий) [246]. Установлено, что относительная интенсивность линий отличается от данных, полученных с дуговым и искровым возбуждением спектров. Приведены эмиссионные линии Ag, Cu, Fe, Ni, Ti и V, попадающие в ближайшие окрестности линий хрома. Опубликованы спектры Co, Cr, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta и Ti, к сожалению, не внесенные по атомным и ионным линиям [247].

Найдено, что наблюдаются две аномальных формы спектральных линий в спектре железа [248]. Для самых низлежащих уровней Fe I проявляются аномальные крылья линий и широкие спутники для линий Fe I и Fe II. Оба эффекта, особенно второй, могут влиять на точность аналитических результатов, так как, накладываясь, изменяют интенсивность спектральных линий других элементов, находящихся в спектральной окрестности от данных линий.

Ширина спектральных линий в разрядах низкого давления обычно является низкой. В тлеющем разряде ширина спектральных линий находится в пикометровом диапазоне и слабо увеличивается с ростом мощности и распылением материала катода [27].

Диагностика плазменных характеристик тлеющего разряда является достаточно сложной задачей, так как плазма не находится в состоянии локального термодинамического равновесия [249]: присутствуют медленные и быстрые (с температурой выше 10000 К) электроны, а температура атомов и молекул находится в диапазоне между комнатной и 1500 К [11] (800–1500 К [167]). Интенсивности эмиссии атомов, ионов и молекул много выше, чем они могут быть при указанных температурах газа [11]. Например, заселенность энергетических уровней V II не подчиняется распределению Больцмана [249]. Последнее объясняется резонансным переносом заряда при столкновении между атомами ванадия и ионами аргона.

Наиболее выжные способы диагностики характеристик тлеющего разряда обсуждены в [10, 152]. Очень часто оценку фундаментальных характеристик плазмы тлеющего разряда в разных режимах выполняют с использованием зондов Ленгмюра [10, 74, 152, 218, 250–252]. Зондовые измерения прямо подтверждают отсутствие локального термодинамического равновесия в тлеющем разряде [74]. Таким образом изучена роль ионизации Пеннинга при низком давлении (40–60 Па) и низких токах (1–5 мА) разряда [252]. При измерениях авторы для разбавления продуктов ионизации и перевода метастабильных атомов аргона в основное состояние вводили добавки метана [253]. С помощью зондов изучены плазменные характеристики при вариации природы рабочего газа [251]. Зондовые измерения плотности ионов и катодного потенциала выполнены для высокочастотного разряда [254].

Изучена роль диаметра отверстия анода на характеристиках заряженных частиц в высокочастотном тлеющем разряде [222]. Полный ионный ток высокочастотного разряда определен с помощью цилиндрического электрода Фарадея [254]. Измерения шарикового уширения линий водорода позволили найти распределение электрического поля в плазме водорода и смеси Ag-H_2 [90]. Для разряда в водороде определены энергии возбужденных атомов водорода – (3,4-8,2) эВ и (80-190) эВ. Для смеси Ag-H_2 наблюдаются только возбужденные нейтральные атомы водорода с энергией 32 эВ [90]. Определение шарикового расщепления и смещения контуров линий He позволило установить распределения электрического поля в области катодного падения потенциала разряда в гелии [75]. Найдено, что средняя энергия ионов в этой области составляет от 190 до 290 эВ.

Плазма тлеющего разряда является в значительной степени неоднородной. В частности, существуют и холодные зоны с высокой плотностью атомов, что приводит к самопоглощению излучения. Изучена интенсивность эмиссии 5 резонансных атомных линий, проявляющих самопоглощение как функцию концентрации атомов [123].

Атомно-абсорбционные измерения диффузии атомов в тлеющем разряде, проведенные в [255], показали, что различия в скорости диффузии наиболее заметны после выключения тока. Атомно-абсорбционные и ионно-абсорбционные измерения позволили изучить двумерные [256] и трехмерные распределения Cu , Fe , Ba , Ba^+ [257] в зависимости от операционных условий в тлеющем разряде. С использованием атомно-абсорбционных измерений неселективного поглощения кластеров в диапазоне 195-450 нм изучено агломерирование атомов в тлеющем разряде [258]. Найдено, что до 30 % атомов меди и серебра находится в виде кластеров размером ~ 32 нм и концентрацией в прикатодном пространстве $\sim 11 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-3}$.

Атомно-флуоресцентные измерения с использованием лазера на красителях для возбуждения излучения позволяют изучить пространственные и временные распределения параметров тлеющего разряда [10, 259]. С помощью таких измерений также установлено отсутствие локального термического равновесия в разряде. Кинетическая температура атомов вблизи катода составляла 1200 К, у анода – 500 К. Вдоль оси разряда распределение излучения ионов наблюдается такое же, как и для атомов [259]. С использованием атомно-абсорбционных и атомно-флуоресцентных измерений изучены трехмерные профили распределения атомов и ионов тантала [250]. Установлено, что плотность атомов достигает максимума в 3 мм от катода, тогда как ионов – в 6 мм от катода, что удовлетворительно согласуется с расчетом.

Двухмерные пространственные распределения атомов при различных операционных условиях в тлеющем разряде получены с

помощью атомно-эмиссионной спектроскопии [90, 256], ионов - с помощью масс-спектрометрии [256]. Изучены трехмерные распределения метастабильных атомов аргона в широком диапазоне температур. Обнаружены два пика их концентраций над катодом, что объяснено локальным производством этих атомов и их потерями. Подчеркивается, что теоретическое моделирование также предсказывает появление двух пиков концентраций метастабильных атомов, но на других высотах [260]. Информация, полученная из распределений частиц, генерирующих аналитический сигнал, очень важна для моделирующих расчетов при послойном количественном анализе, для диагностики плазмы по интенсивности спектральных линий [261].

Изучен спектр электрических шумов и шумов оптического излучения в широком диапазоне частот тлеющего разряда постоянного тока в аргоне: от долей герц до десятков мегагерц [262]. Изучены механизмы возникновения шумов, выяснены оптимальные (малозумящие) режимы работы тлеющего разряда. Установлено, что шум оптического излучения тлеющего разряда совпадает с шумом вольтового источника излучения, имеет очень низкую величину - примерно на порядок меньше, чем шум от спектрального источника с индуктивно связанной плазмой. Атомно-эмиссионные измерения с флуоресцентным спектрометром позволили обнаружить несколько пиков высокочастотных шумов и высокий уровень белого шума [14, 27]. Низкочастотные компоненты шума проявляются от блока питания или системы отсачки и легко могут быть устранены при соответствующей доработке [14]. Для тлеющего разряда постоянного тока в атмосфере аргона основной шумовой характеристикой также является белый шум, который не меняется даже при введении добавок дихлорметана [111].

Дополнительное наложение на обычный тлеющий разряд высоковольтного разряда с большой силой постоянного тока (500 А) снижает температуру возбуждения ионов и приближает ее к температуре возбуждения атомов (~4000 К) [263, 264]. При таких параметрах дополнительного разряда условия возбуждения атомов и ионов мало зависят от параметров основного разряда. Концентрация электронов составляет $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-3}$, степень ионизации щелочных элементов достигает 94 %, бериллия - 0,05 %, Zn - 0,04 % [264]. Такой разряд может найти практическое применение для определения содержания металлов в металлах [263].

Можно привести и многие другие исследования физических характеристик тлеющего разряда по Гримму. Обзор исследований фундаментальных характеристик тлеющего разряда опубликован в 1998 г. [152] на основе многочисленных экспериментальных измерений и математического моделирования (трехмерные профили концентраций частиц, распределения плотности и энергии различных плазменных

веществ, распределения электрического поля и потенциалов, информация о процессах столкновения в плазме и о распылении катода).

6. Моделирование физических процессов в тлеющих разрядах

Накопленный опыт использования атомного спектрального анализа показывает, что наибольшие практические достижения реализуются для методов, достаточно хорошо разработанных теоретически. Поэтому вполне закономерно, что, помимо экспериментального исследования физических характеристик тлеющего разряда, очень широко используется теоретическое моделирование процессов катодного распыления, возбуждения и ионизации атомов. Моделирование позволяет лучше понять физические процессы, происходящие в тлеющем разряде, и найти возможные пути улучшения его аналитических характеристик [10].

Однако моделирование в приложении к тлеющему разряду осложнено отсутствием в нем локального термодинамического равновесия. Поэтому для решения указанных задач были разработаны различные модели для разных компонентов плазмы [265]. Сейчас используется три основных способа моделирования [14].

1. Представление плазмы тлеющего разряда как гидродинамической среды (например, в [266]). Принимается, что все вещества находятся в гидродинамическом равновесии. Их состояние описывается уравнениями непрерывности потока, учитывающим диффузию и миграцию компонентов. Эта модель достаточно приближительна, особенно для быстрых электронов, которые весьма далеки от гидродинамического равновесия.
2. Использование кинетической (Больцмановской) модели, которая охватывает неравновесные состояния различных компонентов, описываемые уравнением переноса Больцмана.
3. Проведение моделирования методом Монте-Карло. Компоненты плазмы при этом рассматриваются последовательно друг за другом. Их траектории описываются законом Ньютона, а столкновения осуществляются случайным образом. Данная модель является наиболее точной, так как она позволяет описывать поведение частиц при их минимальном количестве. Однако для обеспечения удовлетворительной статистики моделирование необходимо выполнять с большим числом частиц, что требует существенного увеличения расчетного времени.

Каждый способ моделирования имеет свои достоинства и недостатки. Поэтому для успешного описания физического поведения различных компонентов плазмы тлеющего разряда целесообразно использовать комбинирование различных моделей (гибридные модели).

265, 267, 268 и др.]. Компоненты, не находящиеся в термодинамическом равновесии (например, быстрые электроны, быстрые атомы аргона и ионы аргона) должны описываться методом Монте-Карло [265]. Компоненты, которые находятся вблизи локального термодинамического равновесия, могут быть описаны термодинамической моделью (например, медленные электроны, атомы ионы материала катода) [267]. Основные модели, используемые сейчас для описания поведения различных компонентов в плазме данного разряда, представлены в табл. 6.

Типичные модельные расчеты для тлеющего разряда позволяют получить следующие фундаментальные характеристики плазмы [9, 10, 266, 282]:

- плотности, потоки и энергии различных компонентов плазмы [270, 274, 276, 281, 283, 284];

- информацию о столкновительных процессах в плазме (скорости столкновения) [270, 274, 276, 277, 280, 281, 283, 284];

- заселение энергетических уровней [271, 277, 279-281];

- параметры катодного темного пространства (длина, ток разряда как функция напряжения и рабочего давления);

- вклад различных механизмов в распыление атомов и ионизацию [283];

- распределение потенциала и электрического поля в плазме [270, 274, 276, 283, 284];

- пространственные распределения частиц и излучения [261, 272, 278, 279, 281];

- характеристики для мощности, тока, напряжения и давления рабочего газа [272, 275, 279, 283, 284];

- характеристики прямого применения для аналитических целей;

- интенсивность оптической эмиссии атомов и ионов [270, 271, 277-279, 284];

- степень ионизации элементов [283];

- объяснения различий коэффициентов относительной чувствительности элементов (КОЧ);

- информацию о взаимодействии со стенками разрядной ячейки (например, распыление пробы-катода) [267];

- профиль кратера распыления и скорость эрозии материала пробы [267, 270, 284];

- прогнозирование эффективности геометрии разрядной ячейки [267, 272, 285].

Используемые модели для описания поведения различных плазменных компонентов тлеющего разряда [9, 152, 269-273]

Плазменные компоненты	Используемые модели
Термические атомы аргона	Модель отсутствует. Принято одинаковое распределение для всех атомов данного сорта.
Быстрые электроны	Монте-Карло (для всего разряда) [265, 274-276]; Монте-Карло (для катодного темного пространства) [245].
Медленные электроны	Гидродинамическая модель (для всего разряда) [265, 275, 276]
Ионы аргона	Гидродинамическая модель (для всего разряда) [265, 275, 276]; Монте-Карло (для всего разряда) [265, 274, 276]; Монте-Карло (для катодного темного пространства) [245].
Быстрые ионы аргона	Монте-Карло (для катодного темного пространства) [275].
Быстрые атомы аргона	Монте-Карло (для катодного темного пространства) [245, 275]; Монте-Карло (для всего разряда) [265, 274, 276]; Гидродинамическая модель (для катодного темного пространства) [274, 276].
Атомы аргона в возбужденном состоянии	Столкновительно-радиационная (для всего разряда) [260, 277, 278].
Метастабильные атомы аргона	Гидродинамическая модель [265].
Распыленные атомы: термализация	Монте-Карло (для всего разряда).
Распыленные атомы + ионы в основном состоянии + возбужденные уровни	Столкновительно-радиационная (для всего разряда) [279-282].
Распыленные атомы и ионы материала катода	Монте-Карло (для катодного темного пространства) [265].

Моделирование выполняют для разряда постоянного тока [267, 272, 274, 276, 277, 280-286], высокочастотного [266, 270, 271, 273, 277] и импульсного разрядов [269, 275] в приложении к методу атомно-эмиссионной спектроскопии [1270, 277, 279-281] или масс-спектрометрии [272, 285].

Модели бывают одномерные [164, 268], двумерные [266, 272, 281] и, самые сложные, трехмерные [260, 261, 267, 268, 270, 282-286]. Сравнение возможностей одномерных и трехмерных моделей проведено в [268] и сделано заключение, что, хотя одномерные модели в первом приближении позволяют получить более реалистичный взгляд на разряд, но трехмерные модели дают много дополнительной информации, например, по профилю кратера на аноде. Поэтому, по мнению авторов [268], трехмерное моделирование необходимо развивать.

Чаще всего моделирование выполняется для аргонового разряда. В [283] моделирование проведено для атмосферы неона и результаты сравнены с аргоновым разрядом. В [287] выполнен обзор множества различных процессов, которые могут наблюдаться в плазме аргонового разряда с рабочим газом Ar-H_2 . Основываясь на простых уравнениях материального баланса, определена степень ионизации аргона для типичных условий разряда, применяемого для атомно-эмиссионной спектроскопии или масс-спектрометрии. Предсказано влияние водорода на характеристики разряда: снижение концентрации электронов, метастабильных атомов аргона и ионов аргона, изменение функции распределения электронов по энергиям [287].

Отмечается, что когда заданы давление газа и напряжение разряда, то моделирование позволяет рассчитать результирующий ток разряда в хорошем согласии с экспериментом [265].

Получены распределения концентрации распыленных атомов аргона, интенсивности их спектральных линий и линий аргона вдоль оси разряда [279, 281]. Установлено, что компоненты гомогенных твердых образцов распределяются вдоль оси плазмы параболически с максимумом в центре кратера распыления [261]. Атомы, эмиттирующие в грубых включениях, расположенных на разном расстоянии от центра кратера, образуют конус, вершина которого соответствует положению включения на поверхности образца в каждом отдельном случае. Компоненты распыляющего газа и его примесей имеют равномерное распределение по всей площади возбуждения, то есть обнаруживают независимость от места возбуждения [261]. Эти модельные результаты можно использовать для повышения воспроизводимости определений и расширения пределов обнаружения элементов при анализе компактных образцов путем лучшего освещения щели спектрального прибора необходимой областью возбуждения. Отмечено сильное влияние

пространственного распределения ионов от геометрии катода разрядного тока [272].

Моделирование предсказывает два максимума распределения метастабильных атомов аргона над катодом [260]. Это согласуется экспериментом, но прогнозируемые высоты расположения максимумов не совпадают, что свидетельствует о большей сложности процесса, чем принято в моделях [260].

Рассчитаны интенсивности 60 линий Ar I и 103 линий Cu I в зависимости от напряжения разряда и давления аргона [279]. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для аргона, в то время как в случае меди отмечены некоторые отклонения, свидетельствующие о большей сложности моделируемых процессов [279].

Показано, что геометрические размеры разрядной ячейки оказывают незначительное влияние на качественное поведение компонентов плазмы, но очень сильно влияют на абсолютные значения их физических характеристик [285]. Модельные трехмерные расчеты позволяют подобрать оптимальные геометрические размеры разрядной ячейки для масс-спектрального анализа, прогнозировать поведение основных и примесных компонентов в плазме разряда.

Результаты моделирования формы кратера для плоского катода в тлеющем разряде постоянного тока позволяют уже качественно прогнозировать экспериментальные данные [267]:

- более сильное заглубление кратера по периметру катодного пятна («угловой эффект кратера»);
- отклонение стенок кратера от вертикали;
- вогнутость дна кратера;
- наличие вокруг кратера внешнего круга перенесенного из кратера материала пробы.

Отмечено, что «угловой эффект кратера» является наиболее важной характеристикой, выявленной при моделировании, так как он может наиболее существенно влиять на разрешение при послойном анализе. Авторами [267] предложены некоторые модификации разрядной ячейки, позволяющие устранить данный эффект.

Для типичных условий высокочастотного разряда (13,56 МГц) показано, что разряд имеет емкостное поведение и его главным токовым компонентом на электроде мощности является катодный потенциал [266]. Этот результат, по мнению авторов, не согласуется с ранее опубликованными данными. При одинаковых мощности и давлении рабочего газа высокочастотный разряд требует меньшего напряжения для получения равной степени ионизации атомов, скорости эрозии и интенсивности спектральных линий, чем разряд постоянного тока [270, 276], что соответствует экспериментальным данным.

сравнение высокочастотного и постоянно-токового режимов тлеющего разряда на основании результатов моделирования проведено в [271].

В приложении к импульсному разряду результаты расчетов могут быть получены как функции от времени развития импульса и времени его окончания импульса [275], достаточно хорошо согласуясь с экспериментом.

Обзор по моделированию физических характеристик тлеющего разряда и сопоставлению результатов с экспериментом проведен [162, 265]. Качественное хорошее совпадение с экспериментом отмечено в [265, 278 и др.]. Но некоторые расхождения между результатами моделирования и экспериментом, как отмечено выше, неоднократно отмечались в литературе. В [286] предложены определенные корректировки моделей, позволяющие получать более реалистичные картины физических процессов в тлеющем разряде. Изучение экспериментальных исследований и моделирования позволяют лучше взглянуть на сложные взаимодействия, наблюдаемые в тлеющем разряде [250].

Автор приносит глубокую благодарность Сурикову В.Т. за информационную поддержку и Обогреловой С.А. за помощь в оформлении работы.

Библиографический список

- Петров А.А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Анализ конденсированной фазы / А.А. Петров, Е.А. Пушкарева. СПб.: Химия, 1993. 344 с.
- Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк: ДонГУ, 2000. 435 с.
- Glickers K. Automatic Emission Spectroscopy. Giessen: Bruhlsche Universitätsdruckerai, 1989. 540 p.
- Grimm W. Eine neue Glimmentladunglampe für die optische Emissionsspektalanalyse // Spectrochim. Acta. Part B. 1968. V. 23, N. 7. 443-454.
- Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. СПб.: Изд. СПб. университета, 2000. 199 с.
- Жеенбаев Ж. Источники возбуждения спектра порошковых проб / Жеенбаев, Л.А. Сайченко, В.С. Энгельшт. Фрунзе: Илим, 1983. 108 с.
- Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 591 с.
- Спектральный анализ чистых веществ. СПб.: Химия, 1994. 334 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

А.А. Пупышев, Д.А. Данилова

Выполнен обзор литературы по использованию метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа сырья, готовых продуктов и отходов производства черной металлургии. Рассмотрены процедуры разложения проб и введения образцов в плазму разряда, влияние состава проб и операционных параметров на результаты анализа, устранение и учет спектральных помех, градуирование аналитические характеристики метода в приложении к материалам черной металлургии.

Содержание

Введение

- 1. Разложение проб**
- 2. Предварительное отделение и концентрирование элементов**
- 3. Ввод проб в плазму разряда**
 - 3.1. Введение растворов**
 - 3.2. Введение суспензий**
 - 3.3. Прямой анализ твердых проб**
 - 3.3.1. Искровая абляция**
 - 3.3.2. Лазерная абляция**
- 3.4. Введение газообразных проб**
- 4. Влияние операционных параметров**
- 5. Влияние сопутствующих элементов**
- 6. Влияние кислотного состава**
- 7. Спектральные помехи**
 - 7.1. Изменение интенсивности фона**
 - 7.2. Наложение спектральных линий**
 - 7.3. Наложение компонент молекулярных полос**
- 8. Градуирование**
- 9. Использование внутреннего стандарта**
- 10. Аналитические характеристики**
- 11. Сравнение с другими аналитическими методами**
- 12. Заключение**

Список сокращений

- ИСП – индуктивно связанная плазма
- АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
- И – концентрированный
- МК – межэлементная коррекция
- ОГ – оптический квантовый генератор
- СО – относительное стандартное отклонение результатов анализа (рекомендации IUPAC и Научного Совета РАН по аналитической химии: Ж. аналит. химии. 1998. Т. 53, №9. С.999-1008)
- ПД – предел обнаружения
- РЗЭ – редкоземельные элементы
- И (лат.) – интенсивность спектральной линии, эквивалентная интенсивности непрерывного фона

Введение

Такие достоинства метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП), как высокая стабильность течения разряда, экспрессность измерений, простота градуирования, возможность одновременного многоэлементного определения макро- и микрокомпонентов, слабо развитые матричные помехи, высокие метрологические показатели, обусловили стремительное внедрение данного метода анализа в практику работы многих исследовательских и промышленных лабораторий во всем мире. Постоянно продолжается увеличение числа публикаций по изучению характеристик данного метода и его применению к анализу самых различных объектов, в том числе исходного минерального сырья, продуктов и отходов черной металлургии (табл. 1). Достаточно широкое применение этого метода на предприятиях черной металлургии наблюдается и в нашей стране. Но развитие практических работ явно сдерживается отсутствием публикаций, обобщающих мировой опыт развития данного направления. Целью данной работы было восполнение этого пробела.

Разложение проб

Чаще всего при атомно-эмиссионном спектральном анализе с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС, ICP-OES, ICP-AES) пробы вводят в разряд в виде аэрозолей растворов. При использовании техники гидридообразования элементов в сочетании с ИСП-АЭС также необходимо предварительное получение растворов проб. Состав растворов, вводимых в плазму разряда, должен адекватно отражать состав исходных образцов испытываемых материалов по определяемым

элементам и не создавать помех для правильного измерения аналитических сигналов. Поэтому операции разложения твердых проб должны быть тщательно продуманы и оптимизированы. При этом первую очередь, необходимо соблюдать следующие основные правила разложения проб:

- ✓ - достижение полного (100 %) перевода определяемого элемента исходной пробы в анализируемый раствор;
- ✓ - предотвращение загрязнения конечного раствора по определяемым элементам;
- ✓ - минимальные кислотность и засоление конечного раствора.

Неполное извлечение изучаемого элемента в анализируемый раствор неизбежно ведет к занижению получаемых результатов определения. Отмечается, что некоторые примесные элементы после проведения операций вскрытия пробы могут присутствовать в растворе в виде мелкодисперсных нерастворенных соединений, которые достаточно успешно распыляются совместно с анализируемым раствором и попадают в плазму разряда. Так, например, при определении бора в сталях отфильтровывание нерастворившихся соединений бора уменьшает его наблюдаемый сигнал атомной эмиссии [64]. Однако, по мнению авторов [64], нерастворимые соединения бора в плазме разлагаются и атомизируются лишь частично.

Загрязнение раствора по определяемым элементам вызывает естественно, завышение результатов анализа. Для предотвращения подобных погрешностей анализа необходимо использовать при разложении проб чистые и обязательно проверенные по изучаемым элементам реактивы, а также чистую посуду. В зависимости от определяемых элементов и уровня их концентраций в пробах подготовка растворов ведут с использованием дистиллированной [51, 63, 65-67, др.], деминерализованной [31, 52] воды или воды с большей степенью очистки: дважды дистиллированной [16, 68] или последовательно дистиллированной и деионированной [32, 33, 50, 62, 69 и др.]. Никаких требований по классу чистоты лабораторных помещений при анализе сырья и продуктов черной металлургии методом ИСП-АЭС в литературе не выдвигается.

Высокая степень засоления раствора может приводить как к завышению, так и к занижению аналитических сигналов определяемых элементов (см. раздел 6), ухудшению воспроизводимости результатов анализа. Поэтому при подборе среды растворения необходимо придерживаться общепринятой в аналитических работах очередности

- использование разбавленных индивидуальных кислот;
- использование концентрированных индивидуальных кислот;
- использование смесей кислот;
- максимально возможное растворение пробы в кислотах и разложение сплавлением нерастворимого остатка;

разложение сплавлением всей пробы.

Минимальные расход реагентов и уровень потерь определяемых элементов обеспечивает техника автоклавного вскрытия с мазс

Разлагаемая навеска пробы должна обязательно обеспечивать ее представительность. При определении в сплавах элементов, склонных к сегрегации (например, фосфор), рекомендуется большое внимание уделять отбору средней пробы [19, 20]. Для уменьшения расхождения результатов между параллельными образцами авторы советуют изменять аналитические навески не менее 1 г. навеска

Степень разбавления конечного раствора пробы должна быть минимизирована для обеспечения необходимых пределов обнаружения элементов, возможности одновременного определения многих элементов из одного раствора и минимизации матричных помех от основных компонентов пробы и реактивов, используемых при разложении пробы (особенно в случае сплавления). Обычно используемая концентрация анализируемого раствора по матричным компонентам (без отделения основы) составляет $C_{Mat} = 1-20$ мг/мл (табл. 1).

Примеры основных приемов перевода в раствор разнообразных видов рассматриваемых материалов приведены в табл. 1. Для разложения проб можно также рекомендовать хорошо отработанные приемы и способы, описанные в очень полезной монографии [70], книгах по атомно-абсорбционному анализу [71-74], ИСП-АЭС [75, 76] и других публикациях.

Предварительное отделение и концентрирование элементов

Низкие содержания в материалах черной металлургии некоторых примесных элементов не позволяют проводить их прямое определение методом ИСП-АЭС. Кроме того, наличие в этих объектах анализа высоких содержаний железа и других элементов, обладающих сложными атомными спектрами, является причиной многочисленных спектральных наложений, что снижает точность анализа, и, при использовании менее интенсивных аналитических линий, не исключая спектральных помех, обуславливает увеличение пределов обнаружения определяемых элементов. Поэтому часто в опубликованных работах аналитики оценивают возможность применения и используют операции предварительного отделения и концентрирования для повышения чувствительности определения следовых количеств элементов. Например, в работе [37] подробно рассматривается необходимость предварительного отделения Zn, Pb, Sb, Cd, Co, Ta, Sn и P от основных компонентов при нахождении следовых содержаний указанной группы элементов в сталях и сплавах. таяв в сталях

Примеры анализа методом ИСП-АЭС различных материалов и продуктов черной металлургии, а также способы их разложения

Таблица 1

Объект анализа	Определяемые элементы	Способ разложения	Литература
1	2	3	4
Силикаты, карбонаты, горные породы, минералы	Si, Mg, Mn, Fe, Ti, Al, Ca	Щелочное сплавление при $T = 1000^\circ\text{C}$ со смесью Li_2CO_3 и H_3BO_3 (1:2) навески пробы 10-100 мг и флюса 100-300 мг. Плав выщелачивают теплой HCl (0,7 н).	1, 2
Горные породы	Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V, Zn, Zr, Fe, Mn, Pt, Ti	Разложение смесью $\text{HF} + \text{HClO}_4$ при нагревании; перевод перхлоратов в хлораты обработкой HCl и растворение в HCl (10 %). Сплавление нерастворимого осадка со смесью $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$. $C_{\text{Mat}} = 20$ мг/мл.	3
Горные породы (основные компоненты)	Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti	Смешивание пробы с боратым флюсом $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:1) в соотношении 1:5 и сплавление при $T = 1000^\circ\text{C}$. Остывший плав растворяют в 1,6 М HNO_3 . $C_{\text{Mat}} = 20$ мг/мл.	4
Руды железные, агломераты, металлizedанное железорудное сырье	Co, Ni, Cr, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	1. Сплавление со смесью: а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ с последующим растворением плава в HNO_3 ; б) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ или $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с растворением плава в HCl . 2. Растворение при нагревании: а) в HCl (1:2), далее добавляют HNO_3 и сплавляют нерастворимый остаток с вышеуказанными плавнями; б) в HCl (1:1), затем окисляют HNO_3 , выпаривают с HClO_4 и сплавляют нерастворимый остаток с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Концентрация матрицы пробы в анализируемом растворе $C_{\text{Mat}} = 0,4-0,1$ мг/мл.	5
Железные руды	Основные и примесные	Рассмотрены методики вскрытия проб.	6

1	2	3	4
Железные руды	Al, As, Ca, Cu, Mg, Mn, P, Si, Ti, V, Zn	Сплавление со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (1:1), с последующим растворением в HNO_3 .	7
Железные руды	Al	Микроволновое вскрытие в кислотных смесях (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF).	8, 9
Марганцевые руды	P	1. Разложение в смеси кислот; 2. Сплавление с Na_2CO_3 или LiBO_3 .	10
Fe-Mn конкреции	Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Ti, Zn	-	11
Железо высокой чистоты	Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V	-	12
Железо, сталь	Cr	Растворение в 6 М HCl с добавлением небольшого количества HNO_3 при нагревании; после перенесения раствора в мерную колбу раствор разбавляют 3 М HCl . В случае большого содержания кремния в пробе производят обработку HF , после фильтрации образец растворяют в 3 М HCl .	13
Сталь	Si	Растворение в водной среде с HClO_4 . $C_{\text{Mat}} = 5$ мг/мл.	14
Сталь	B	Разложение в смеси кислот: 3 мл HCl (65 %), 1 мл HNO_3 (40 %), 0,5 мл HF (30 %), 0,5 мл H_3PO_4 (85 %).	15
Сталь	P	Растворение в HNO_3 (40 %) и окисление насыщенным раствором KMnO_4 . Избыток KMnO_4 нейтрализуют кристаллическим NaNO_2 . Раствор кипятят до удаления оксидов азота. $C_{\text{Mat}} = 10$ мг/мл.	16

1	2	3	4
Сталь	13 примесных и легирующих элементов (тугоплавкие металлы и РЗЭ)	Растворение в смеси кислот 30 мл HCl (1:1) и 3 мл конц. HNO ₃ . $C_{Mat} = 5$ мг/мл.	17
Сталь	Cr, Mn, Mo, Ni, V, W, Si	Разложение в смеси H ₂ SO ₄ и H ₃ PO ₄ (1:1) с добавлением HNO ₃ для разрушения карбидов. При определении Si для растворения используют смесь (1:1) HCl и HNO ₃ .	18
Сталь	P	Растворение в смеси кислот конц. HCl (2 мл), конц. HNO ₃ (4 мл), конц. HF (3 мл), 3 н H ₂ SO ₄ (3 мл), выпаривание, растворение в воде. Добавляют раствор аммиака (1:5) до исчезающей мути, затем вносят 2 капли HCl (1-2 М) до pH = 2-3. Далее - сорбционное отделение основных элементов.	19, 20
Сталь	Элементы поверхностного слоя	Определения толщины эрозированной поверхности, отложений неорганических соединений (соединения Na, фосфаты и др.), выявление на протравленных образцах участков с более высоким содержанием Ni, Cr, Cu, Au.	21
Сталь	27 примесей	-	22
Сталь	Свыше 30 элементов	-	23
Сталь	Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, V, W	-	24
Сталь	As	-	25
Сталь	B	-	26

1	2	3	4
Сталь	Al	Микроволновое вскрытие в кислотных смесях (HCl, HNO ₃ , HF, H ₃ PO ₄).	8, 9
Сталь	Co, Cr, Mn, Mo, Ni, W	Растворение в смеси 30 мл HCl, 5 мл HNO ₃ и 0,5 мл HF при нагревании, затем добавляют 60 мл раствора, содержащего 70 % воды и 30 % смеси H ₂ SO ₄ и H ₃ PO ₄ (1:1), выпаривают до выделения паров SO ₃ , остаток растворяют в воде. $C_{Mat} = 1$ мг/мл.	27
Сталь	Sb	Растворение в 30 см ³ смеси HCl и HNO ₃ (3:1), 5 см ³ H ₂ SO ₄ ; осаждение сульфидов. Фильтрат упаривают до 10-15 см ³ , переводят в мерную колбу и разбавляют водой.	28
	Pb	Растворение в 30 см ³ смеси HCl и HNO ₃ (3:1), 5 см ³ H ₂ SO ₄ ; осаждение сульфидов. Фильтрат упаривают до 5-10 см ³ , переводят в мерную колбу и разбавляют водой.	
	Sn	Растворение в 20 см ³ смеси HCl и HNO ₃ (3:1), 5 см ³ H ₂ SO ₄ ; осаждение гидроксидов при добавлении 0,2 г Be(NO ₃) ₂ . Осадок отделяют; фильтрат, промывные воды упаривают до 5-10 см ³ , переводят в мерную колбу и разбавляют водой.	
Низколегированные стали	As, Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti, V	-	29
Низколегированные стали	Al, As, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Te, Zn	Растворение в HNO ₃ (3:1), удаление при нагревании оксидов азота, охлаждение и разбавление водой. $C_{Mat} = 10$ мг/мл.	30

1	2	3	4
Стали среднелегированные	Cr, Ni, Mn, Co, Mo, Si, Cu, V, Ti, W, PЗЭ	Растворение в смеси $H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$ (3:3:4). $C_{Mat} = 1$ мг/мл.	5
Стали высоколегированные, чистое железо	Al, As, B, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, Zr	Растворение в смеси HCl и HNO_3 (3:1). В случае высокого содержания Si (~3 %) добавляют небольшое количество HF для предотвращения осаждения силикатов. $C_{Mat} = 5$ мг/мл.	31-33
Высоколегированные стали	P, B	Растворение в смеси конц. HCl и HNO_3 (3:1). После прекращения реакции смесь нагревают в течение 20 мин. $C_{Mat} = 5$ мг/мл.	34
Высоколегированные стали	Основные и примесные компоненты	-	35
Стали высоколегированные хромоникелевые	W, Mo, V, Cr, Ni, Co, Cu, Ti	Растворение в смеси HCl + HNO_3 (3:1). $C_{Mat} = 1$ мг/мл.	5
Стали жаростойкие вольфрамсодержащие	W, Mo, V, Cr, Ni, Co, Cu, Ti	Растворение в смеси $H_3PO_4 + HNO_3 + HCl + H_2O$ (1:1:2:2) при нагревании. $C_{Mat} = 0,1-1$ мг/мл.	5

1	2	3	4
Сталь, Хастеллой С, Хастеллой В, HP-40, монель-металл	Al, B, Ca, Ti, Zr	Растворение в смеси HF, HNO_3 и HCl (1:2:3) в автоклаве	36
Сталь, сплавы нимоник	Cu, Al, Ce, La, Y, Zr, Mn, Ti	Разложение в HCl (1:1), окисление HNO_3 (1:1), упаривание, разбавление водой и фильтрование.	37
Сталь, сплавы нимоник	Cu, Cr, W, Nb, Ti, Mo, V, Mn	Растворение в смеси $H_3PO_4 + HCl + HNO_3$; добавление H_2SO_4 и выпаривание раствора до начала образования паров. Остаток растворяют в воде с добавлением $H_2C_2O_4$.	37
Железные порошки, чугуны, углеродистые, низколегированные и среднелегированные стали.	Cr, Ni, Mn, Co, Mo, Si, Cu, V, Ti, W	Растворение при нагревании: а) в HCl (1:1) с последующим окислением HNO_3 и сплавление (при необходимости) нерастворимого остатка с Na_2CO_3 или $K_2S_2O_7$; б) в смеси HCl + HNO_3 (3:1). $C_{Mat} = 1$ мг/мл.	5
Сплавы на основе железа	La, Ce, Nd, Pr	Растворение в HCl (1:1) при нагревании; пробу фильтруют; фильтровальную бумагу озоляют и остаток сплавляют с $KHSO_4$. Плав выщелачивают раствором, содержащим первоначальный фильтрат и винную кислоту. $C_{Mat} = 0,5$ мг/мл.	38
Сплавы на основе железа	Основные и примесные компоненты	-	39
Магнитные сплавы на основе Fe	Fe, B, Si, Cu, Nb	Микроволновое разложение с использованием HCl (15 %), HNO_3 (20 %) и HF (10 %).	40
Спецсплавы на основе железа (магнитные)	Nb, Ta	Растворение в 10 мл конц. HCl и 2 мл 30 % H_2O_2 при нагревании ($T = 40-50$ °C). Затем разбавляют 1 М винной кислотой.	41

1	2	3	4
Ферро-молибденовые сплавы	Al, As, Bi, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Si, Sn, W, Y, Zn	Растворение в смеси HNO_3 (20 мл) и HF (0,5 мл); добавляют по 10 мл H_3PO_4 и H_2SO_4 , разбавляют водой. $C_{\text{Mat}} = 1$ мг/мл.	42
Сплавы порошковые железохромовые и хромоникелевые	Cr, Al, Fe, Co, Mo, Y, Cu	Растворение в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1), сплавление нерастворимого остатка с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. $C_{\text{Mat}} = 0,1-1$ мг/мл.	5
Сплавы аморфные на основе Fe или Co	B, Si, Co, Al, Ni, Cr, Fe	Растворение: а) в HNO_3 (1:10) и сплавление нерастворимого остатка с Na_2CO_3 ; б) в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5:2:5) и сплавление нерастворимого остатка с Na_2CO_3 . $C_{\text{Mat}} = 0,040$ мг/мл.	5
Сплавы неодим-железо	13 элементов (в том числе 7 РЗЭ)	-	43
Fe-Mn	Основные и примесные элементы	Сплавление со смесью Na_2O_2 и Na_2CO_3 , с последующим выщелачиванием плава соляной кислотой	44
Сплав Fe-Nd	Al, B, Ca, Ce, Co, Cu, Dy, Fe, Gd, La, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Si, Sm, V, Y	-	45

1	2	3	4
Аморфные и наноструктурные слабомагнитные сплавы	B	Растворение в смеси конц. HCl и HNO_3 (10 мл и 2 мл). $C_{\text{Mat}} = 1$ мг/мл.	46
Al-Fe материалы	Al, Fe	Растворение в смеси HNO_3 (1:1) и HCl (1:1). Нерастворимый осадок Al_2O_3 растворяют при нагревании ($T = 200^\circ \text{C}$) в смеси H_3PO_4 (конц.) и H_2SO_4 (1:1) в течении 1,5 час. $C_{\text{Mat}} = 0,04$ мг/мл.	47
Al-Fe материалы	As, B, Ca, Co, Cr, Cu, Ga, Gd, Ge, Hf, K, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, V, W, Y, Zn, Zr	Растворение в смеси HNO_3 (1:1) + HCl (1:1) и отделение от нерастворимого осадка Al_2O_3 . $C_{\text{Mat}} = 10$ мг/мл.	47
Феррофосфор	Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si, Zr	-	48
Сплавы феррокремния	Основные и примесные элементы	Растворение в H_3PO_4 при $T = 180-220^\circ \text{C}$ (иногда с предварительной обработкой образцов раствором NaOH). Полученные растворы стабилизируют HNO_3 или H_2O_2 .	49
Никель	Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb, S, Si, Zn,	Растворение в 20 % HCl при слабом нагреве до полного растворения образца. $C_{\text{Mat}} = 5$ мг/мл.	50

1	2	3	4
Никель, никелевые сплавы	Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Sb, Si	Растворение в HNO_3 (1:1) с добавлением нескольких капель HF . $C_{\text{Mat}} = 1$ мг/мл.	51
Сплавы на основе никеля	La, Ce, Nd, Pr	Растворение в HCl (1:1). $C_{\text{Mat}} = 0.5$ мг/мл.	38
Сплавы на основе никеля	Al, As, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, Pb, Pt, Sn, Ti, V, Zn, Zr	Растворение в смеси HCl и HNO_3 . $C_{\text{Mat}} = 20$ мг/мл.	52
Сплав Ni-Nb	Pb	Растворение в смеси конц. HNO_3 и HF (1:1). $C_{\text{Mat}} = 5$ мг/мл.	53
Сплавы кобальтовые типа 49КФ и магнитные Co-P3Э.	B, Si, Co, Al, Ni, Cr, Fe, Sm, Pr, Ce	Растворение в HNO_3 (1:1). $C_{\text{Mat}} = 0,1$ мг/мл.	5
Сплавы на основе хрома	Al, B, Bi, Cd, Co, Cu, Mg, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Ti, V,	Растворение в смеси HCl и HNO_3 . $C_{\text{Mat}} = 10$ мг/мл.	54
Титановые сплавы	Al, Mn, Mo, Si, Sn, V, Zr	Растворение в 10 мл HNO_3 (1:2) и 1,5 мл 47 % HF с добавлением 50 мл 2 % H_3BO_3 . $C_{\text{Mat}} = 1$ г/л.	55
Сплавы порошковые титан-циркониевые	Zr, Ni, Cu	Растворение: а) при нагревании в H_2SO_4 (1:1), с последующим окислением HNO_3 . б) с 1 мл H_2SO_4 и 2 мл HNO_3 при 200 °С в тefлоновом автоклаве. $C_{\text{Mat}} = 0.1$ мг/мл.	5

1	2	3	4
Титан-циркониевые сплавы	Cu, Ni, Ti, Zr	-	24
Вольфрам	Si и др.	Растворение в 4 мл воды и 1 мл конц. HNO_3 с добавлением 1 мл конц. HF (возможно образование некоторого количества желтого оксида вольфрама, который растворится при дальнейших процедурах); разбавление до 20 мл водой и добавление 1 г лимонной кислоты; нейтрализация раствора до $\text{pH} = 7$ при добавлении 6-7 мл 25 % аммиака.	56
Вольфрам	P	Растворение во фторопластовом стакане конц. HF и конц. HNO_3 (2:1); упаривание смеси досуха, растворение осадка в 5 мл 2.5 M NaOH при нагревании до кипения.	57
Сплавы на основе вольфрама	Al, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, Ti, V, W	Растворение 1 г образца в смеси кислот 3 мл HF и 3 мл HNO_3 при нагревании в микроволновой системе. $C_{\text{Mat}} = 10$ мг/мл.	58
Ti, Fe-Cr-Si, Fe-Mn-Si, Fe-Ti-Si-Al, Fe-Ti	Основные и примесные компоненты	Разложение в микроволновой системе: найдены оптимальные составы сред (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3)	59
Включения и осадки, выделенные из стали	Cr, Fe, Mn, Mo, Nb	Растворение стали электролитическим способом (электролит: 10 % ацетилацетона, 1 % хлорида тетраметиламмония в метаноле). Остаток промывают метанолом, сплавляют с 3 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и охлажденный плав растворяют в 20 мл 20 % винной кислоты. Экстрагируют определяемые элементы в виде различных комплексов и экстракты вводят в плазму.	60
Шлаки производства феррохрома	Основные компоненты	Разложение в Pt-тигле в смеси конц. H_3PO_4 и HClO_4 при $T = 300$ °С.	61

1	2	3	4
Fe-Mn шлаки	Основные и примесные компоненты	Сплавление со смесью пероксида Na и карбоната Na, с последующим выщелачиванием плава соляной кислотой	44
Шлаки	Mg, Al, Ca, Fe, Mn, Cr, Si	Растворение при нагревании (сначала при 100 °С, затем – при 250 °С) в Pt-чашке в присутствии H_3PO_4 .	62
Шлаки	Mg, Al, Ca, Fe, Mn	Микроволновое вскрытие смесью HNO_3 и HCl (3:2)	62
Шлаки	Co, Ni, Cr, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	1. Сплавление со смесью: а) $Na_2CO_3 + Na_2B_2O_7$ с последующим растворением плава в HNO_3 ; б) $Li_2CO_3 + H_3BO_3$ или $Li_2B_4O_7$ с растворением плава в HCl . 2. Растворение при нагревании: а) в HCl (1:2), далее добавляют HNO_3 и сплавляют нерастворимый остаток с вышеуказанными плавнями; б) в HCl (1:1), затем окисляют HNO_3 , выпаривают с $HClO_4$ и сплавляют нерастворимый остаток с $K_2S_2O_7$. $C_{Mat} = 0,4-0,1$ мг/мл.	5
Металлургические шлаки	Si, Mg, Mn, Fe, Ti, Al, Ca	Щелочное сплавление при $T = 1000$ °С со смесью Li_2CO_3 и H_3BO_3 (1:2) с использованием навески пробы 10-100 мг и флюса 100-300 мг. Плав выщелачивают теплой HCl (0,7 н).	1, 2
Кеки, шлаки	Ge	Сплавление с H_2O_2 в отношении 1:4 при температуре 600 °С. После охлаждения в плав добавляют дистиллированную воду и затем HNO_3 для растворения гидроксидов.	63

Примечание. C_{Mat} – концентрация матрицы пробы в анализируемом растворе; конц. – концентрированный; РЗЭ – редкоземельные элементы; T – температура

меняемые для подобных целей методы и способы разделения и концентрирования достаточно разнообразны.

В работе [12] установлено, что при анализе высокочистого железа предварительное удаление основы с применением экстракции изобутилкетонем приводит к снижению пределов обнаружения фосфора с уровня мкг/г до нг/г. Разработан способ определения 0,0001-0,001 % мас. бора в стали с предварительным экстракционным концентрированием 2-этил-1,3-гександиолом в ксилоле [77], обеспечивающий хорошую селективность. Авторами [77] проведены исследования по влиянию органических растворителей (тетрахлористый углерод, толуол, бензол и ксилол) на величину аналитического сигнала бора. В работе [57] определение фосфора в стали проводили после предварительного выделения фосфора экстракцией в виде фосформолибдатного комплекса. Предложен способ отделения молибдена от железа, основанный на твердофазной экстракции ионов молибдена (V) в виде тиоцианатного комплекса на полиуретане [68]. Присутствие десятикратного избытка Cu (I), Ni (II), Zn (II), Hg(I), W (V), Pb (II) и Cd (II) в этом случае не влияет на экстракцию молибдена. Щелочные и щелочно-земельные элементы не образуют тиоцианатные комплексы и не экстрагируются при выбранных условиях отделения.

Низкая интенсивность аналитических линий и высокий фон в спектрах делают, по мнению авторов [19, 20], практически невозможным определение в сталях фосфора без предварительного его отделения и концентрирования. Однако при отделении мешающих компонентов матрицы экстракцией попадание даже следов органических растворителей в плазму разряда приводит к тушению эмиссии фосфора. Поэтому целесообразней проводить отделение матрицы методом ионообменной хроматографии на катионите КУ-2 с последующим концентрированием упариванием. В работе [78] представлен способ отделения от 95-99 % железа и концентрирования переходных металлов с использованием селективных экстрагирующих смол.

Описано определение Mo, Nb, Sn, Ta, W и Zr в железе с предварительным ионнообменным концентрированием на горизонтальной микроколонке, заполненной анионитом в Cl⁻ форме (WEX 1x8 или DOWEX 2x8) [79]. Элюирование проводили в циркуляционном режиме 7 мл смеси HNO₃ и H₂O₂ с помощью кристаллического насоса. Циркуляцию осуществляли со скоростью 1 мл/мин в течение 30 мин. Для обеспечения полноты элюирования каждую операцию повторяли 5 раз, используя каждый раз свежие реагенты, а элюаты объединяли. Способ обеспечивает 500-кратное концентрирование при использовании 100 мл раствора. Пределы

обнаружения для различных элементов составили от 0,006 млн⁻¹ (Mn, Zr) до 0,032 млн⁻¹ (Ta).

Для быстрого определения фосфора в сталях подкисленный раствор пробы пропускали, используя систему проточно-инжекционного анализа, через колонку с активированным оксидом алюминия (кислая форма), расположенную непосредственно перед устройством ввода пробы в ИСП [16]. Фосфат-ионы сорбируются на колонке, в то время как катионы железа прямо поступают в плазму разряда, не сорбируясь на колонке. Затем сорбированные фосфат-ионы элюируют, используя раствор 0,5 М КОН, и вводят в ИСП. Потенциально возможное спектральное наложение линий железа (213,652; 213,619 и 213,596 нм) на аналитическую линию фосфора Р 213,62 нм при использовании данного способа разделения эффективно разрешается по времени. Относительное стандартное отклонение при определении фосфора составляет 0,056.

Сочетание проточно-инжекционного анализа (flow injection) с методом ИСП-АЭС обеспечивает высокую скорость проведения анализа, отсутствие засорения капилляра распылителя при анализе концентрированных растворов, возможность решения широкого круга аналитических задач анализа материалов черной металлургии. Например, при определении серы в особо чистом железе проводили предварительное сорбционное концентрирование на Al_2O_3 [80] в виде ионов SO_4^{2-} с использованием системы проточно-инжекционного анализа.

В работе [81] при определении содержания примесей V, Hf, Mn, Nb, Ga, Zr и Ti в чистом железе применяли предварительное их отделение от матрицы и концентрирование осаждением с помощью купферона. При определении тантала в сталях и никелевых сплавах [82] была предложена методика с предварительным отделением этого элемента от компонентов основы (железа, хрома, никеля и др.) соосаждением из солянокислой среды с титаном при обработке таннином и метиловым фиолетовым с последующим определением методом ИСП-АЭС. Данная методика позволяет определять тантал в диапазоне концентраций 0,0005-2 % мас. При анализе кобальта можно отделять следовые количества As, Fe, Ti, V и Zr от матрицы путем их соосаждения с гидроксидом лантана [83]. Для предотвращения выпадения осадка гидроксида кобальта соосаждение проводят в присутствии гидроксида аммония. В этом случае образуют аммонийное комплексное соединение кобальта.

В работе [84] описан способ выделения бора пирогидроллизом из Si-содержащих сплавов и сталей. Навеску порошка (опилки) 0,25 г в кварцевой лодочке или на никелевой фольге смешивают с 1 г V_2O_5 и 0,5 г SiO_2 . Лодочку помещают в центральную часть нагретой до 1200 °С трубки и пропускают через нее ток водяного пара с примесью O_2 .

ление 2 часов. Отгоняемый дистиллят собирают в стакан, содержащий 40 мл воды с 5 каплями раствора KOH (10 %). Затем дистиллят упаривают, подкисляют HCl и вводят в ИСП. Методика позволяет проводить определение бора в диапазоне концентраций в пробах 0,005-0,15 % мас.

В обзоре [85] рассмотрены некоторые проблемы и приемы концентрирования микроэлементов, в том числе определяемых в материалах черной металлургии.

Ввод проб в плазму разряда

1. Введение растворов

Наиболее часто при анализе металлургических материалов методом ИСП-АЭС используют для ввода пробы в разряд традиционное пневматическое распыление ее раствора до полидисперсного аэрозоля с помощью потока аргона [75, 76]. Для получения аэрозоля применяют концентрические или поперечно-потоковые (уголковые) распылители, генерирующие полидисперсный аэрозоль. В работе [35] установлено, что для концентрических распылителей Мейнхарда и распылителей уголкового типа получаются низкие аналитические характеристики. Развиваемые в последние годы для метода ИСП-АЭС пневматические распылители прямого ввода, малого расхода и распылители высокосолевых растворов, а также ультразвуковые распылители крайне редко применяются для анализа материалов и продуктов черной металлургии.

Для удаления из полидисперсного аэрозоля, генерируемого пневматическими распылителями, крупных частиц, не успевающих полностью испариться в плазме разряда, распылитель обычно подсоединен к распылительной камерой. Выходящий из распылителя поток аэрозоля в распылительной камере резко уменьшает свою скорость, крупные капли осаждаются за счет сил гравитации на стенке камеры и уходят в слив. Поэтому эффективность использования анализируемого раствора в методе ИСП-АЭС обычно составляет менее 2 %. Время установления стабильного режима поступления аэрозоля в плазму разряда обычно достаточно продолжительно - не менее 20 с. Для равномерной генерации аэрозоля во времени и снижения влияния физико-химических свойств раствора на характеристики распыления ввод пробы в распылитель осуществляют принудительно с помощью перистальтического насоса.

Введение пробы в разряд в виде растворов имеет следующие основные преимущества:

возможность устранения помех, связанных со структурой твердой пробы;

- хорошая воспроизводимость результатов анализа;
- простота градуирования с использованием модельных растворов;
- возможность введения внутреннего стандарта.

К недостаткам этого способа введения пробы нужно отнести

- длительность и трудоемкость процедуры перевода пробы в раствор;
- неизбежное разбавление пробы при растворении;
- возможность внесения загрязнений с используемыми для растворения реактивами;
- возможность потерь определяемых элементов при пробоподготовлении.

Интересен прием введения растворов в плазму разряда помощью проточно-инжекционной системы, когда порции анализируемой пробы и растворителя, разделенные пузырьками воздуха, двигаются к распылителю по трубопроводу. Например, в работе [86] так определяли следы В и Р в сталях. Подобный прием устраняет мешающее влияние матрицы (кислот и высоких содержания железа), позволяет проводить автоматическое разбавление пробы, повышает воспроизводимость результатов анализа по сравнению с вариантом традиционного непрерывного введения пробы, дает возможность проводить автоматическое разделение и концентрирование элементов или резко упростить условия разложения пробы.

Например, при определении в стали W, Cr, V и Mo для разложения пробы необходимо использование агрессивных реагентов и жестких условий вскрытия, что существенно затрудняет работу аналитиков. В работе [87] был предложен проточно-инжекционный метод электролитического растворения стали и одновременного ввода раствора в плазму разряда. Достигнутые при этом относительные стандартные отклонения близки к получаемым при традиционном способе растворения.

Возможен ввод растворов проб в плазму разряда с использованием электротермического испарения [88, 89] в графитовой печи, аналогичной применяемой в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. В этом случае пробы доставляются в горелку небольшим потоком аргона. Это позволяет расходовать малые объемы проб, устранять спектральные помехи матричных элементов за счет оптимизации температурно-временной программы нагрева, разделяющей моменты испарения определяемых и матричных элементов. Подобная система опробованная в [88] для порошкообразных образцов с добавлением газа-носителя (аргон) во время нагрева фреона-12, показала полное устранение химического и структурного влияния матрицы пробы, что дает возможность при градуировании обходиться без образцов сравнения, идентичных анализируемым пробам.

Введение суспензий

При изучении возможностей метода ИСП-АЭС в приложении к материалам черной металлургии аналитики не обошли вниманием и достаточно хорошо известный способ введения пробы в плазму графита в виде суспензий. Так, например, автор работы [90] анализировал продукты металлургической промышленности, достаточно легко поддающиеся измельчению (хромовые руды, феррохром, ферромарганец), в виде суспензий на основе глицерина и воды (объемное соотношение 4:6). Исходную навеску пробы смешивали с глицеро-водным раствором, получаемым сплавлением $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с Sc_2O_3 при температуре 1050°C . Смесь измельчали, готовили суспензию и, постоянно перемешивая ее магнитной мешалкой, вводили с помощью кристаллического насоса и распылителя Бабингтона в ИСП. Градуирование в этом случае необходимо осуществлять по стандартным образцам, адекватным пробам. Ввод проб в виде суспензий применим лишь для ограниченного круга анализируемых объектов черной металлургии.

Прямой анализ твердых проб

Прямой анализ твердых образцов имеет ряд преимуществ по сравнению со способами ввода растворов: отсутствие разбавления пробы, малый расход анализируемого материала, простота операций, высокая скорость проведения анализа, отсутствие загрязнений от реактивов или потерь определяемых элементов, простота и экономичность градуирования с использованием минимального количества твердых стандартных образцов состава [91].

В работе [92] при анализе оксидных железных руд пробу вводили непосредственно в плазму в угольном тигле. Но прямое термическое испарение давало неудовлетворительные результаты для Al, Ca, Mg, Si, Ti, находящихся в рудах в виде трудноиспаряемых оксидных соединений. Добавление в пробу галогенирующих химических модификаторов (гранулы поливинилхлорида или тефлона) позволило надежно измерять аналитические сигналы указанных элементов. Однако данный способ обладает низкой чувствительностью определения и позволяет находить только основные компоненты пробы с относительно большим стандартным отклонением результатов анализа (CO) 0,05-0,20, что обычно не удовлетворяет техническим требованиям. Подобный прием введения металлических образцов без их прямого термического испарения в зоне, расположенной близко к разряду, и подачей паров потоком газа-носителя в ИСП был предложен в работе [93] для определения Ag, Bi, Ca, Cd, Mg, Pb, Se, Te, Sn и также не показал хороших аналитических результатов. Отсутствие

в последующие годы работ, развивающих это направление для твердых проб или растворов [89], свидетельствует о его малой перспективности.

Значительно большее распространение получили способы прямого анализа металлических образцов в ИСП путем предварительной электрической или лазерной эрозии.

3.3.1. Искровая абляция

Воздействие каждого отдельного импульса конденсированного искрового разряда обрабатывает на поверхности металлического образца небольшой участок площадью в десятые доли квадратного миллиметра. Глубина поражения поверхности образца составляет десятки микрометров. Но последовательность сотен импульсов искрового разряда статистически обрабатывает уже значительную часть на поверхности образца, обеспечивая соответствующее число поражений на электродах общей площадью в несколько квадратных миллиметров. Таким образом, несмотря на локальность каждого отдельного импульса, общая площадь поражения за время экспозиции в несколько секунд или десятков секунд является относительно большой. По этой причине многоимпульсные искры обеспечивают необходимую представительность результатов атомно-эмиссионного анализа [94].

Перевод под воздействием искрового разряда части металлической пробы в состояние аэрозоля связан со сложными физико-химическими процессами, обусловленными высокой температурой в зоне взаимодействия искры с поверхностью электрода пробы (в зоне поражения электрода). В первую очередь это обусловлено быстрым локальным разогревом участка образца и его взрывным испарением. Продукты испарения малым потоком аэрозоля направляют в горелку ИСП, где конденсированные частицы испаряются, газообразные молекулы диссоциируют до атомов, атомы ионизируются и происходит возбуждение спектров эмиссии. Таким образом реализуется способ ИСП-АЭС с непосредственным вводом металлической пробы с помощью искровой абляции [95].

Способ искровой абляции проб металлов и сплавов резко увеличивает скорость проведения анализа, так как устраняет обычную для метода ИСП-АЭС процедуру перевода конденсированной пробы в раствор. При этом ликвидируются возможность загрязнения анализируемых растворов примесями из реактивов и вероятная потеря некоторых элементов при пробоприготовлении. Например, в случае анализа никелевых сплавов можно количественно определять кремний [96], что недоступно при анализе растворов, так как для разложения этих сплавов часто используется фтористоводородная кислота.

При анализе металлов и сплавов искровой разряд обычно возбуждают между вольфрамовым стержнем и анализируемой пробой. Искровую абляцию можно применять для больших образцов с максимальным диаметром более 15 мм, а также, используя специальные адаптеры, для тонких металлических листов толщиной не менее 0,1 мм и проволоки диаметром не менее 1 мм [97].

Оптимальные операционные параметры (напряжение и ток разряда, частота пробоев за полупериод, скорость подачи газа итд., время предварительного обжигания, время прогревания сигнала) для системы искровой абляции зависят от химического состава анализируемого образца [89, 98-100] и достаточно сильно влияют на пределы обнаружения, воспроизводимость результатов, эффект памяти.

При способе искровой абляции в сочетании с ИСП реализуется гораздо более широкий динамический диапазон градуировочных графиков, чем при использовании атомно-эмиссионной спектроскопии с высоковольтным искровым разрядом [96]. Это упрощает процесс градуирования и позволяет обходиться минимальным количеством стандартных образцов или образцов сравнения для количественного анализа [101]. Данное качество является особенно ценным в реальных условиях наличия только ограниченного количества образцов для градуирования.

Обычные пределы обнаружения элементов при искровой абляции составляют млн^{-1} (ppm) [89]. Например, при определении Cr, Cu, Ni, Mn, Mo, Si и V в низколегированной стали [98] также были достигнуты пределы обнаружения на уровне млн^{-1} и относительные стандартные отклонения результатов для различных элементов в диапазоне 0,005-0,035. Значения ОСО, найденные при определении основных компонентов сплавов, составляли 0,002-0,012 [96]. В работе [102] при определении ванадия в феррованадии образцы для искровой абляции получали расплавлением исходной пробы с добавлением заданного количества чистого железа в высокочастотной печи. Предложенная методика позволяет находить 55-80 % мас. ванадия в сплавах с относительной погрешностью меньше 0,004. Указывается, что способ искровой абляции можно использовать при определении C в различных типах чугуна [99].

При анализе металлических образцов с применением метода искровой абляции необходимо учитывать качество обработки поверхности образца. Слишком гладкая (полированная) или грубая поверхность образца не приводит к поступлению одинакового количества материала образца в плазму разряда [96]. После шлифования поверхность образцов необходимо промывать соляной кислотой, водой и органическим растворителем, типа ацетон или спирт [96, 97].

✓ Погрешности количественного анализа могут быть обусловлены "эффектом памяти", возникающим в результате осаждения частицы аэрозоля на подставном вольфрамовом электроде и в трубопроводе во время транспортировки пробы от ячейки искровой абляции к горелке ИСП. Такие погрешности становятся особенно заметными, если проводится последовательное определение элемента, содержащегося в пробе в следовых количествах, сразу же после анализа образца, в котором тот же самый элемент содержался в высокой концентрации. Для устранения этих погрешностей необходима смена подставного электрода и увеличение времени предварительного обескисливания образца [96, 103].

В работе [96] проведено сравнение погрешностей определения достигаемых при прямом анализе твердого образца с применением искровой абляции и при использовании традиционной системы ввода пробы в виде раствора. Авторами отмечено небольшое, но статистически значимое уменьшение в точности прямого анализа твердых образцов для элементов, склонных к сегрегации в сплавах. Подобное сравнение, проведенное в работе [26] при определении бора в сталях, показало, что достигаемые пределы обнаружения практически одинаковы, но ОСО результатов анализа в случае искровой абляции существенно меньше, чем при вводе растворов: 0,005 и 0,01 соответственно. Сравнение способов искровой и лазерной абляции в сочетании с ИСП продемонстрировало, что при искровой абляции сталей достигаются более высокие значения отношений сигнал/шум практически для всех рассматриваемых элементов [104].

Таким образом, необходимо отметить суммарно следующие основные достоинства искровой абляции в методе ИСП-АЭС:

- возможность прямого анализа металлов и сплавов;
- низкий уровень первоначальных затрат на приобретение оборудования;
- простота эксплуатации приборов;
- относительно короткое время предварительного обескисливания (по сравнению с лазерной абляцией);
- хорошая чувствительность определений;
- простота градуирования.

Основными недостатками способа ИСП-АЭС с искровой абляцией можно считать:

- необходимость использования для градуирования образцов сравнения, идентичных с анализируемыми пробами;
- необходимость более качественной подготовки поверхности образца, чем для способа лазерной абляции;
- применимость для анализа только общего (среднего) содержания элементов в пробах.

Авторы [104] приходят к заключению, что искровая абляция для металлических материалов черной металлургии является хорошим компромиссом между первоначальными инвестициями и достигаемой результативностью анализа.

3.2. Лазерная абляция

При воздействии на поверхность твердой пробы фокусированного излучения оптического квантового генератора (ОКГ) происходит взрывообразное локальное разрушение материала пробы (лазерная абляция) с образованием тонкодисперсного аэрозоля (твердые и жидкие частицы), а также газообразных продуктов. Продукты разрушения потоком аргона направляют в горелку ИСП, где конденсированные частицы испаряются, молекулы диссоциируют до атомов, атомы ионизируются и происходит возбуждение спектров эмиссии. Так реализуется способ ИСП-АЭС с непосредственным вводом пробы с помощью лазерной абляции.

Скорость лазерной абляции твердых металлических образцов V (размер частиц аэрозоля d зависят от рабочих параметров лазера (мощность и частота импульсов, длина волны излучения). Значения этих характеристик обычно составляют $V = 1,0-16,7$ мкг/с и $d > 100$ нм [104, 105]. По оценкам авторов [104] эффективность поступления образца в плазму при лазерной абляции на 30-50 % меньше, чем при использовании пневматического распылителя (при условии одинаковых плазменных горелок). Чугун и сталь являются материалами, наиболее трудными для лазерной абляции [104].

Известно [104], что скорости лазерной абляции чистых металлов достаточно близки между собой. Но скорость абляции сплавов не соответствует поведению составляющих чистых элементов и зависит от типа сплава. Это вызывает серьезные трудности при градуировании, когда определенным тип стандартных образцов состава желательно использовать для количественного анализа других типов материалов. Использование внутреннего стандарта не позволяет устранить это затруднение.

Применение лазеров, излучающих в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (экимерные лазеры), минимизирует возможное различие в скорости распыления материалов и повышает эффективность абляции по сравнению с инфракрасными (ИК) лазерами (наиболее всего твердотельные ОКГ Nd:YAG с основной длиной волны $\lambda = 1064$ нм). Кроме того, экимерные лазеры обеспечивают лучшую чувствительность определения, поскольку ИК лазеры имеют ограниченную мощность в УФ диапазоне (используется третья или четвертая гармоника генерации) [104]. Например, пределы обнаружения (ПО) Ni, Cr, Mo и Si в стали с использованием Nd:YAG

ОКГ составляют 20-100 млн⁻¹ [105], в то время как для эксимерного лазера $\rho = (0,1-1,0) \cdot n \text{ млн}^{-1}$ (табл. 2).

Таблица 2

Пример достигаемых пределов обнаружения элементов (млн⁻¹) методом ИСП-АЭС с абляцией проб эксимерным лазером ($\lambda = 308 \text{ нм}$) [104]

Материал	Определяемый элемент											Zn
	Al	As	Bi	Cu	Cr	Mn	Mg	Ni	Si	Sn	Ti	
Чугун	0,8	-	0,85	0,2	2,2	-	0,2	1,0	-	0,8	0,2	0,04
Сталь	0,5	2,1	-	0,05	2,8	0,4	-	1,1	0,4	1,0	0,3	

В работе [106], выполненной еще на несовершенной аппаратуре лабораторного изготовления, представлены методики определения Fe, Mn, P, Ni, Cr, Cu, Mo, V, Ti, Co, Nb, B, As и Sn в стали методом ИСП-АЭС с использованием лазерной абляции. Для указанных элементов получены относительные стандартные отклонения результатов анализа 0,02-0,12, за исключением P (0,28). По мнению авторов [106], точность метода удовлетворяет требованиям рутинных анализов, но она хуже, чем с искровой абляцией.

В работах, выполненных уже на современной промышленной аппаратуре лазерной абляции, $\text{СОС} = 0,01-0,05$ [105, 107], что вполне удовлетворяет требованиям анализа металлов и сплавов. Линейный диапазон градуировочных графиков при анализе стали находится в пределах для Cr до 19, Ni - 12, Mo - 3, Mn - 1,50, Si - 1,70, Cu - 0,15 % мас. [107] и для большинства рассмотренных элементов (кроме никеля) он совпадает для аксиального и радиального способов наблюдения плазмы. Для никеля (измерение интенсивности линий Ni II) при радиальном способе наблюдения плазмы верхняя граница линейного диапазона графика увеличивается до 50 % мас. Чувствительность анализа выше при использовании аксиального способа наблюдения плазмы [107].

Таким образом, можно отметить суммарно следующие достоинства способа ИСП-АЭС с лазерной абляцией [104]:

- возможность прямого анализа металлов и сплавов без химического разложения проб, что снижает опасность загрязнения реактивами и/или потери определяемых элементов;
- предел обнаружения ниже, чем при искровой абляции (при высокой скорости повторения лазерных импульсов);
- более низкие требования по качеству подготовки поверхности пробы, чем при искровой абляции;
- возможность анализа образцов сложной формы, определения содержания элементов в слоях и включениях;

возможность проведения локального микроанализа.

К недостаткам данного способа ввода пробы необходимо отнести:

высокий уровень первоначальных затрат на приобретение оборудования;

необходимость применения для градуирования образцов сравнения, идентичных с анализируемыми пробами;

большая сложность эксплуатации приборов;

длительное время предварительной лазерной абляции (до установления стабильного сигнала), по сравнению со временем искрирования при искровой абляции.

4. Ввод газообразных проб

В принципе, наиболее удобным способом является ввод газообразных проб в ИСП. Однако такой прием достаточно сложно применять при анализе материалов черной металлургии. Но в некоторых случаях подобный способ ввода пробы уже нашел свое применение.

Например, в работе [108] была рассмотрена возможность прямого определения Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni и Si в расплавленной стали (1600 °C) путем хлорирования металла в печи потоком хлора через оптический зонд с последующей транспортировкой (до 5 м) летучих хлоридов потоком аргона в спектрометр ИСП. Исследования показали возможность определения Cr, Ni, Mn и Si при градуировании прибора по стандартным образцам состава стали и сильное влияние содержания хлорода в стали на результаты анализа [108, 109].

Наиболее часто при анализе металлургических объектов используют газообразный ввод проб в виде гидридов.

Генерация гидридов

Малая интенсивность аналитических линий As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Si и Te, присутствующих в сталях на низких уровнях ($n \cdot 10^{-3} \%$), и высокий матричный спектральный фон в ИСП очень сильно затрудняют определение этих примесей без их предварительного выделения и концентрирования. Лучшим способом реализации данного приема является перевод указанных элементов в легколетучие гидриды с помощью такого сильного восстановителя, как боргидрид натрия, и последующий ввод их в плазму [5, 30]. Подобный способ значительно расширяет пределы обнаружения указанных элементов в различных материалах (в 10-100 раз) за счет того, что весь определяемый элемент, содержащийся в достаточно большом объеме анализируемого раствора (10-50 мл), практически одновременно переводится в газообразное состояние, с большой эффективностью переносится в ИСП и генерирует аналитический сигнал в отсутствие матричных

компонентов. Отмечается, что при этом повышается действенность атомизации элементов и возбуждения их спектральных линий за счет исключения обычных затрат энергии плазмы на десольватацию водного аэрозоля, улучшается линейность калибровки, снимаются несектральные и сектральные матричные помехи в плазме [110].

Например, в работе [111] предложен метод одновременного определения As, Bi, Sb и Sn в образцах стали, свободный от обычных влияний, встречающихся на стадии генерации гидридов. Авторами показано, что присутствие L-цистеина (0,5 % об. при pH = 1,56) в растворах стандартных образцов и пробах стали не требует соответствия по матричному составу. Растворение образцов проводится смесью кислот HCl и HNO₃ (3:1) без нагревания. Однако отмечается, что данные условия разложения проб не подходят при определении германия, теряющегося при этом в виде GeH₄ и Ge₂H₆. Поэтому многие авторы исключают Ge из рассмотрения при одновременном определении гидридообразующих элементов [111].

Перевод серы в гидридное соединение также позволяет снизить предел ее обнаружения. Восстановление серы осуществляют смесью KJ, HJ и H₃PO₃ [112] в реакционной тefлоновой трубке (внутренний диаметр 1,4 мм и длина 200 см), нагреваемой до 135 °C и продуваемой потоком аргона. Определению не мешают значительные количества Fe, Co и Ni, но присутствие Cu и HNO₃ снижает сигнал серы.

В табл. 3 приведены некоторые примеры определения гидридообразующих элементов в железе и стали методом ИСП-АЭС.

Первоначально при использовании техники гидридов в сочетании с ИСП-АЭС основной проблемой было обеспечение стабилизации плазмы при импульсном введении больших количеств водорода, выделяемого во время реакции гидридообразования. Это приводило к рассогласованию высокочастотного генератора с плазменной нагрузкой [76, 113]. Частичное решение этой проблемы достигалось повышением вкладываемой в разряд мощности [110, 113]. Разработка способа непрерывной генерации гидридов позволила использовать обычные режимы работы генератора по мощности [76].

При использовании техники гидридообразования необходимо учитывать, что во многих случаях оптимальные условия получения гидридов зачастую существенно отличаются для разных элементов. Это не позволяет определять их одновременно одинаково успешно при компромиссно-оптимальных условиях анализа [110]. При реализации оптимальных условий образования гидридов для каждого индивидуального элемента теряется такое основное преимущество метода ИСП-АЭС, как многоэлементность анализа.

Таблица 3

Примеры определения некоторых элементов методом ИСП-АЭС с использованием техники гидридов

Элемент	Длина волны, нм	Анализируемый материал	Предел обнаружения	Литература
Fe	189,04	Чистое железо	0,02 млн ⁻¹	65
	188,979	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111
	193,696	-	-	-
Ni	-	Сталь	0,11 млн ⁻¹	113
	190,171	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111
	223,061	-	-	-
Co	-	Сталь	0,24 млн ⁻¹	113
	209,426	Сталь	0,01 млн ⁻¹	111
	265,118	-	-	-
Mn	303,906	-	-	-
	180,73	Сталь	3,4 нг/мл	112
	206,83	Чистое железо	0,04 млн ⁻¹	65
Pb	206,836	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111
	231,146	-	-	-
	-	Сталь	0,16 млн ⁻¹	113
Mo	196,09	Чистое железо	0,04 млн ⁻¹	65
In	189,99	Чистое железо	0,07 млн ⁻¹	65
	-	Сталь	1,2 млн ⁻¹	113
	189,927	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111

Примечание. Длины волн приведены по первоисточникам.

Кроме того, отмечены достаточно сильные влияния сопутствующих и матричных компонентов (в первую очередь переходных элементов) на эффективность гидридообразования [110, 111], что является основной проблемой для материалов черной металлургии и часто требует предварительного отделения определяемых элементов (например, соосаждением с гидроксидом марганца [110]). Поэтому при разработке методик определения гидридообразующих элементов необходима обязательная проверка матричных влияний на стадии генерации гидридов. В этом случае весьма полезным может быть опыт использования техники гидридообразования, обобщенный как для ИСП-АЭС [76, 110, 114, 115], так и для атомно-абсорбционной спектроскопии [116].

4. Влияние операционных параметров

Операционные параметры (скорости потоков аргона, скорости подачи анализируемого раствора в плазму разряда, вкладываемая в разряд высокочастотная мощность, зона измерения эмиссии, конфигурация горелки) достаточно сильно влияют на аналитические характеристики метода (в первую очередь на предел обнаружения элементов). Обычно данные параметры оптимизированы фирмами, которые разрабатывают и изготавливают приборы. Кроме того упомянутые параметры в большинстве приборов ИСП-АЭС доступны в определенных пределах аналитикам для оптимизации методики анализа. Поэтому во многих опубликованных работах по анализу материалов черной металлургии описано изучение влияния различных операционных параметров на интенсивность спектральных линий определяемых элементов [13, 28, 41, 92, 117- 119 и др.].

Увеличение скорости охлаждающего потока газа (10-20 л/мин) приводит к незначительному росту аналитических сигналов Pb, Sb и Bi в стали, но улучшает стабильность разряда [28]. В работе [41] при определении тантала и ниобия в специальных сталях было установлено, что расход охлаждающего и аксиального потоков аргона не вызывает сколько-нибудь значимого изменения в интенсивности спектральных линий определяемых элементов.

При возрастании скорости потока аргона, несущего аэрозоль, может наблюдаться резкое увеличение аналитического сигнала до достижения максимума [28] или экстремальный его ход [92, 118]. Отмечается, что положение этого максимума зависит от наличия матрицы пробы (Fe) и типа используемого распылителя [13].

Зависимость интенсивности спектральных линий от высокочастотной мощности, подводимой к плазме, носит возрастающий [118] или экстремальный характер [28]. Но в работе [119] отмечено снижение интенсивности спектральных линий с ростом вкладываемой мощности. Как правило, при замедлении роста или снижении интенсивности спектральных линий происходит увеличение интенсивности сплошного фона [118].

Увеличение скорости подачи образца в плазму, по данным авторов [28, 119], вызывает равномерное увеличение аналитического сигнала.

При радиальном способе наблюдения обычно прослеживается экстремальный вид зависимости интенсивности спектральных линий от высоты над горелкой (индуктором) [118, 120]. В работах [1, 24] отмечено, что в различных зонах плазмы наблюдаются резкие изменения интенсивности излучения эмиссионных линий, величины спектральных помех и сходимости измерения сигнала.

Аксиальный способ наблюдения плазмы дает лучшие пределы обнаружения, чем радиальный, и, например, для определения примесей в стали наблюдается улучшение в среднем в 5 раз [104].

Необходимо помнить, что вариации вышеуказанных операционных параметров в первую очередь вызывают изменение температуры и ее распределение по факелу плазмы, а также скорости и времени пребывания аэрозоля пробы в плазме. Это приводит к изменению относительной интенсивности спектральных линий и фона. Кроме того, происходит перемещение максимума интенсивности спектральных линий по высоте факела. Поэтому, в общем случае, учитывая зависимость интенсивности спектральных линий от одного варьируемого операционного параметра при одновременной стабилизации всех других параметров, практически трудно достичь оптимально оптимальных условий анализа. Гораздо более быстро и эффективно можно получить желаемый результат с помощью методов многофакторного планирования эксперимента.

Отмечено [67], что при регистрации спектральных линий в области далекого ультрафиолета например, $P\ I\ 177,50$; $P\ I\ 178,29$ и $P\ I\ 185,94$ нм) происходит небольшое увеличение их интенсивности с ростом скорости потока аргона в камере возбуждения и монохроматоре, что объясняется естественным уменьшением поглощения кислородом воздуха.

Для оптимизации операционных параметров можно использовать часто применяемый критерий концентрации элемента, дающей сигнал, эквивалентный интенсивности фона (BEC) [41]. Обычно авторы стараются достичь компромиссно-оптимальных условий определения для одновременного определения многих элементов [118], чтобы сохранить одно из основных преимуществ метода ИСП-АЭС: многоэлементность анализа. Однако, например, в работе [120] отмечено, что компромиссно-оптимальные параметры практически не совпадают с оптимальными параметрами определения каждого элемента в отдельности.

В последние годы для оптимизации операционных условий анализа широко используется критерий «жесткости» плазмы, выражаемый отношением интенсивностей ионной и атомной линий переносного элемента. Этот критерий комплексно характеризует эффективность передачи энергии от высокочастотного генератора к плазме, время пребывания частиц в плазме разряда, условия оптимизации элементов и возбуждения их спектральных линий, степень загрузки плазмы аэрозолем и матричный состав образца, вводимого в плазму. Чаще всего оценку «жесткости» плазмы проводят по спектральным линиям $Mg\ II\ 280,27$ нм (или $Mg\ II\ 279,55$ нм) и $Mg\ I\ 285,21$ нм.

Теоретические исследования, проведенные в работе [118] показали, что увеличение температуры плазмы разряда приводит к росту показателя «жесткости», а введение таких легкоионизируемых матричных элементов, как натрий и кальций, существенно снижает «жесткость» плазмы. При уменьшении молярного соотношения H_2/O_2 должно происходить увеличение показателя «жесткости» плазмы. Переход от пневматического к ультразвуковому распылителю приводит к некоторому уменьшению «жесткости» плазмы.

Для улучшения пределов обнаружения трудновозбудимых элементов и снижения влияния матричных элементов рекомендуется повышать «жесткость» плазмы. Показателем «жесткости» плазмы удобно комплексно задавать операционные условия анализа разрабатываемых методиках.

5. Влияние сопутствующих элементов

Известно, что в методе ИСП-АЭС влияние на интенсивность спектральных линий определяемых элементов может оказывать практически любой элемент Периодической системы, присутствующий в плазме разряда в значительном количестве [121], что может привести к изменению условий возбуждения спектров эмиссии [119]. В случае анализа сталей наибольший интерес для аналитиков представляет первую очередь степень матричного влияния железа, хрома и никеля, а также элементов, используемых в высоких концентрациях при пробоподготовке.

В работе [122] при определении молибдена в стали установлено, что присутствие Fe, Ni, Cr, V, Cu, B и W не влияет на интенсивность аналитической линии молибдена Mo I 386,411 нм. При изучении химических помех в методе ИСП-АЭС отмечено, что наличие в растворе до 500 мкг/мл натрия не изменяет величину аналитического сигнала большого числа изученных и определяемых элементов [1].

Однако в [123] показано, что с ростом концентрации железа от 0 до 1 мг/мл наблюдается усиление интенсивности линий Cr II 280,36, Ni II 231,60, Si I 251,61 и Mo II 204,59 нм вплоть до 25 %, что авторы объясняют возрастанием фона. В то же время для спектральных линий Mn II 257,61, Cu I 327,39, V II 309,31 и Ti II 334,90 нм отмечено уменьшение интенсивности до 10 %, обусловленное, по мнению авторов, изменением вязкости и плотности раствора. Также в этой работе были определены максимальные содержания Cr и Ni в анализируемом растворе стали, которые практически не влияют на результаты анализа. Например, предельное содержание в растворе пробы хрома, не вызывающее матричных помех, при определении Ti составляет 5, Ni – 10, Mn, Mo, V и Cu – 20, Si – 30 мг/мл. В своей

редь, предельное содержание в растворе пробы никеля при делении Cr составляло 5, Mn — 15, Si, Mo, Ti, V и Cu — 30 мг/мл.

Увеличение интенсивности линии хрома Cr I 359,348 нм в аздах железа и стали найдено при повышении концентрации Al, Co, Mn, Ni, Pb и Zn, причем степень влияния тем больше, чем выше концентрация мешающих элементов в плазме [13]. Усиливающее влияние железа наблюдается до 2 мг/мл. Однако при дальнейшем увеличении концентрации железа изменения интенсивности этой линии хрома не происходит. Присутствие Ti и Mo вызывает уменьшение интенсивности линии хрома [13].

Исследования, проведенные на искусственных смесях, близких к составу анализируемому образцу, выявили влияние Fe, Cu и Mo на интенсивность спектральных линий P, в то время как Mn, Ni, Cr, Co, V и не приводят к существенному эффекту [19, 20].

В работе [38] отмечено, что присутствие легкоионизируемых элементов (например, калия), применяемых при пробоподготовке плавлением, не вызывает увеличения интенсивности аналитических линий, которое часто наблюдается в пламенах для элементов с низкими потенциалами ионизации. А наблюдаемое в ИСП уменьшение интенсивности ионных спектральных линий примесных элементов согласуется с ожидаемым подавлением их ионизации, вызванным присутствием высокой концентрации калия. Изучение матричных влияний в присутствии легкоионизируемого лантана, используемого в качестве соосадителя для отделения от матрицы, показало, что наблюдается уменьшение интенсивности ионных линий для Ti, Zr на 50, V — 4, Fe — 6, Cr — 6,50, Co — 7,50 % и менее чем на 1,5 % для атомной линии As [83].

В работе [121] при систематическом изучении экспериментальных литературных данных по проявлению матричных спектральных помех в ИСП-АЭС были сделаны следующие выводы. Влияние матричных элементов на интенсивность аналитических линий в методе ИСП-АЭС проявляется преимущественно за счет смещения равновесия ионизации в плазме разряда. Поэтому каждый элемент периодической системы может проявить подобные влияния при соответствующей его концентрации. Матричные ионизационные влияния максимальны при низких температурах наблюдаемой зоны плазмы (4500-5500 К). При температурах выше 6000-6500 К влияние матричных элементов практически исчезает. Матричные влияния, обусловленные образованием термоустойчивых соединений между определяемым и матричными элементами, связаны с неполным разрушением аэрозоля пробы. Наиболее отчетливо матричные ионизационные помехи наблюдаются для атомных линий элементов, обладающих самыми низкими первыми потенциалами ионизации элементов, и для ионных линий элементов, имеющих самые низкие

значения второго потенциала ионизации атомов (барий, стронций, кальций и редкоземельные элементы). Степень изменения интенсивности спектральных линий возрастает со снижением потенциала ионизации матричного элемента, изменяющей концентрацию электронов в плазме разряда, и увеличением эффективности его введения в плазму разряда (повышением концентрации в растворе, использование ультразвукового распылителя).

В работе [124] проведено систематическое исследование влияния матричных элементов на значения пределов обнаружения при использовании ультразвукового распылителя и пневматического распылителя Мейнхарда. Установлено, что для обоих типов распылителей матрица ухудшает пределы обнаружения, причем при концентрации матрицы порядка 10 мг/мл полученные оценки сблизжаются.

Как уже отмечено выше, наиболее сильные матричные влияния в методе ИСП-АЭС оказывают легкоионизируемые элементы [121]. Поскольку при пробоподготовке часто используются плавления, содержащие значительные избытки легкоионизируемых элементов в виде $K_2S_2O_7$, Na_2O_2 , $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 , Li_2BO_2 , $Li_2B_2O_7$ и $KHSO_4$ [4, 5, 10, 53, 66 и др.] (табл. 1), то влиянием данного типа нельзя пренебрегать.

В случае обнаружения матричных неспектральных влияний можно рекомендовать разбавление пробы (если позволяет предел обнаружения элемента), повышение «жесткости» разряда [121] (в первую очередь, увеличением вкладываемой в разряд мощности и снижением скорости пробоподающего потока аргона), радиальный способ наблюдения плазмы, моделирование в градуировочных растворах матричного состава пробы. Например, устранения влияния легкоионизируемых элементов в работе [118] добивались изменением скорости потока газа, транспортирующего аэрозоль. Авторы установили, что при скорости потока аргона 0,6 л/мин влияние 10 мг/мл натрия и 1 мг/мл кальция на интенсивность аналитических линий ликвидируется.

Необходимо отметить, что при больших концентрациях солей в растворе нередко наблюдается осаждение солей на кончике капилляра пневматического распылителя. Это приводит к изменению дисперсного состава аэрозоля, скорости поступления его в плазму и, в результате, к изменению интенсивности спектральных линий определяемых элементов [118]. Авторы данной работы показали, что при выбранных условиях работы с растворами, содержащими до 10 мг/мл солей, осаждения солей на кончике распылителя не наблюдалось. При применении ультразвукового распылителя можно анализировать растворы, содержащие до 10 % солей [125].

Очень хороший обзор по матричному влиянию элементов в режиме ИСП-АЭС, проявляемому при распылении, транспортировке и ионизации аэрозоля, атомизации, ионизации элементов и возбуждении спектров, недавно опубликован в работе [126].

Влияние кислотного состава

Для перевода в раствор проб материалов черной металлургии используют различные минеральные кислоты (табл. 1). Присутствие в анализируемых растворах высоких концентраций кислот также может привести к проявлению матричных неспектральных помех.

Например, в работе [69] изучено влияние азотной и серной кислот на интенсивность атомных и ионных линий Fe, Mn и Zn. Показано, что увеличение концентрации кислот от 0 до 50 % об. оказывают депрессирующее влияние на аналитический сигнал всех элементов (подавление до 80 % первоначального сигнала), причем наибольший эффект проявляет серная кислота. Степень влияния кислот не одинаково проявляется на различных спектральных линиях анализируемых элементов [69]. Подобный характер помех обнаружен и в присутствии соляной кислоты [83]. Например, уменьшение интенсивности ионных спектральных линий Co, Cr, Fe, La, Ti, V и Zr составило 4,4 – 5,9 %, в то время как для атомной линии As в тех же условиях отмечено снижение интенсивности более чем на 7,4 % [83]. В другой работе [5] самое сильное влияние кислот отмечено в присутствии HCl – для вольфрама, HNO₃ – для никеля и марганца, H₂SO₄ – для титана, а наименьшее влияние проявляется в присутствии HCl – для меди, HNO₃ и H₂SO₄ – для вольфрама, H₃PO₄ – для никеля и меди (используемые спектральные линии в статье не указаны). Авторы пришли к заключению, что наибольшее влияние кислоты оказывают на интенсивность спектральных линий элементов с низкими потенциалами ионизации.

Практически все литературные экспериментальные данные показывают, что влияние кислот носит, как правило, депрессирующий характер [2, 5, 13, 24, 38, 66, 69, 117, 123, 127], причем по степени подавляющего действия кислоты можно расположить в ряд HCl < HNO₃ < HClO₄ < H₃PO₄ < H₂SO₄ [2, 5, 13, 66, 117, 127]. Также большинство авторов в значительной степени связывают наблюдаемые явления с изменением эффективности распыления растворов и поступления аэрозоля пробы в ИСП вследствие изменения физических свойств раствора [38, 66, 119, 123]. Однако авторы [69] утверждают, что влияние кислот не связано ни с изменением скорости потока аэрозоля, ни с количеством аэрозоля, попадающего в плазму.

В работе [123] механизм депрессирующего влияния кислот объясняется тем, что увеличение кислотности раствора приводит к

росту массы жидкости, перемещаемой перистальтическим насосом, согласуется с ростом плотности растворов. Однако увеличение вязкости и плотности жидкости способствует росту размера и количества капель аэрозоля, образующихся в распылителе. Вследствие этого возрастает отсев аэрозоля в распылительной камере и уход его через дренаж. В итоге масса жидкости, поступающей в плазменную горелку, уменьшается. Авторы [38] причину депрессирующего влияния видят также в уменьшении скорости подачи пробы в связи с увеличением вязкости раствора.

В практической работе рекомендуется кислотные градуировочных растворов и проб поддерживать строго одинаковыми, поскольку существует возможность появления систематических погрешностей анализа в результате первоначального различия физических и химических составов растворов, что может повлиять на эффективность распыления и дисперсность аэрозоля растворов и, следовательно, привести к поступлению неодинакового количества аэрозоля в плазму разряда [119].

Помехи со стороны кислот количественно воспроизводятся во времени [66] и при точном знании концентрации кислоты анализируемом растворе могут быть рассчитаны и учтены в виде поправки [5]. Применение перистальтического насоса существенно снижает негативное влияние кислот по сравнению с системой принудительной подачи раствора [5, 66]. Использование для сравнения интенсивности спектральной линии элемента внутреннего стандарта устраняет влияние состава растворов на эффективность их распыления и поступления в плазму, так как влияния этого типа, по мнению авторов [119], в равной степени должны сказаться на интенсивности линий всех элементов, находящихся в растворе.

7. Спектральные помехи

Основные трудности при анализе материалов черной металлургии методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой связаны с наличием разнообразных спектральных помех, присущих методу ИСП-АЭС [75, 76]:

- изменение интенсивности непрерывного фона;
- частичное или полное перекрывание аналитической линии атомными или ионными линиями сопутствующих элементов и аргона;
- наложение компонент молекулярных полос;
- рассеянный свет в спектрометре.

1. Изменение интенсивности фона

Часто высокие концентрации матричного элемента в растворе, видимом в ИСП, вызывают изменение уровня непрерывного фона (эмиссионного континуума) в области аналитических линий. Как показали исследования, проведенные в работе [128], матрицы, содержащие Fe, Ni, Cr и др., приводят к появлению в спектре ИСП непрерывного фона, обусловленного ион-электронной рекомбинацией. Так, например, наличие в анализируемом растворе большой концентрации Fe (5 мг/мл) значительно увеличивает уровень фона в ультрафиолетовой области спектра [34]. В присутствии 0,2 мг/мл Al наблюдали возрастание фона [4] в окрестности линии Mn 257,610 нм. В работе [129] отмечено, что многие спектральные линии в области 300 нм (например, Pb II 220,353, I I 183,038, Sn II 189,991, Al II 190,846 нм и др.) испытывают увеличение фона при концентрации алюминия в растворе 1 мг/мл [129]. При определении фосфора в сталях элементы матрицы повышают интенсивность фона [19, 20]. Отсутствие учета этого фактора может привести к значительным погрешностям при установлении содержания определяемых элементов в пробах подобного состава [130].

Обычно при наличии такой спектральной помехи уровень интенсивности фона практически постоянен в окрестности аналитической линии. Данный самый простой случай изменения (дрейфа) фона достаточно просто корректируется при использовании калибрующих спектрометров или спектрометров с линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами способом одноточечной коррекции, когда интенсивность фона измеряется только в одной точке вблизи аналитической линии, и затем это значение автоматически вычитается из интенсивности на длине волны максимума аналитической линии [4, 34 и др.]. Необходимо подчеркнуть, что измерение фона производится здесь вне аналитической линии. Когда уровень непрерывного фона с двух сторон аналитической линии различается (случай наклонного фона), то применяют прием двухточечной (двухсторонней) коррекции фона [129-131].

Кроме того, в случае наблюдения эмиссионного континуума, сильно зависящего от концентрации матричного элемента, можно перейти к другой области спектра, где есть чувствительная линия определяемого элемента, но эффект дрейфа фона проявляется в значительно меньшей степени или вообще не обнаруживается. Например, при наличии подобного влияния алюминия авторы [129] рекомендуют использовать аналитические линии вакуумной ультрафиолетовой области спектра, которые не испытывают изменения фона в присутствии алюминия (например, Pb II 168,215; I I 142,549; Sn II 147,515; Sn II 140,052; Ti II 132,171 нм).

Рассеянный свет в спектрометре вносит свой вклад в спектральные помехи, изменяя интенсивность фона. Уровень интенсивности рассеянного света зависит от конструкции спектрометра и спектра матрицы пробы [75, 76, 132]. Учет вклада рассеянного света возможен при наблюдении спектральной окрестности аналитической линии (сканирование спектра или регистрация линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами с зарядовой связью). Совершенствование конструкций спектрометров и использование в приборах голографических решеток постепенно снижает уровень рассеянного света в современных спектрометрах ИСП АЭС. Опробованные ранее аппаратные способы учета рассеянного света (например, интерференционная модуляция [132]) развития не получили.

7.2. Наложение спектральных линий

Для аналитических измерений всегда желательно подбирать и использовать линии, свободные от спектрального наложения. Спектр излучения плазмы индуктивно связанного разряда отличается значительно большим количеством возбуждаемых атомных и ионных спектральных линий, чем наблюдается в традиционных для атомно-эмиссионной спектрометрии дуговых и искровых источниках возбуждения спектров. В рассматриваемом случае ситуация усложняется тем, что спектры матричных элементов (переходные элементы) материалов черной металлургии состоят из значительного числа спектральных линий.

Данная причина, а также неполнота информации о спектральных линиях, возбуждаемых в ИСП, серьезно затрудняют для примесных элементов выбор высокочувствительных аналитических линий, свободных от спектральных наложений. Однако необходимо отметить, что в последние годы ситуация с опубликованием атласов спектров возбуждения в ИСП существенно улучшилась [133-135]. Кроме того, в программное обеспечение практически всех современных приборов ИСП-АЭС включен перечень рекомендуемых для использования аналитических линий с указанием возможных спектральных наложений. Спектр железа в области 250-450 нм был подробно исследован при использовании спектрометра высокого разрешения [136]. В табл. 4 приведены некоторые описанные в литературе примеры наложения спектральных линий, имеющие место при анализе материалов черной металлургии методом ИСП-АЭС. Авторами [140] приведена методика измерения, с помощью которой была составлена таблица спектральных наложений в эмиссионном спектре, возбуждаемом в

Таблица 4

которые примеры спектральных наложений на аналитические линии определяемых элементов при анализе материалов и продуктов черной металлургии, отмеченные в литературе. Длины волн приведены по первоисточникам или скорректированы по [137] – (") и [138] – (*).

Аналитическая линия,	Мешающие линии, нм	Тип спектрометра	Литера- тура
1	2	3	4
167,081	Fe 167,074"	Liberty 200	33
309,271"	V 309,311" W 309,28 (309,2285*)	-	5
396,152"	Ce 396,1386 Mo 396,152" Zr 396,1587*	Поливак Е 1000	5
182,641	S 182,626"	Liberty 200	34
208,959	Cr 208,916" Mo 208,952"	Liberty 200	34
249,678	Cr 249,681" Co 249,672" Fe 249,653" Fe 249,699" W 249,663"	Liberty 200 Plasmaquant 110 -	34 46 5
249,773*	Fe 249,653" Fe 249,699"	-	125
249,773	Fe 249,771" Co 249,750" Fe 249,782"	Liberty 200 Plasmaquant 110	34 46
306,772*	Fe 306,724" Fe 306,794"	-	125
418,660"	Fe 418,704" Nd 418,498"	Optima 3000	139
214,44	Zn 213,856	-	5
228,616"	Cd 228,60 (228,802")	-	5
237,862"	W 237,860	-	5
238,892"	W 238,880	-	5
286,257"	Fe 286,249" Ti 286,231" V 286,238*	Поливак Е 1000	5

1	2	3	4
Cu 327,396"	Ag 327,441* Ce 327,396* Ti 327,405*	Поливак Е 1000	5
Ga 287,424	Fe 287,417"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ga 294,364	Fe 294,357"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ga 403,299	Fe 403,263"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ga 417,204	Fe 417,206"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ge 265,118	Hb 265,112 Hf 265,116 Ta 265,122	Spectroflame Modula ICP Spectrometer	63
Ge 275,459	Nb 275,452 Mo 275,429 Pt 275,492 U 275,513	Spectroflame Modula ICP Spectrometer	63
Ge 303,906	Th 303,860 U 303,914 V 303,852	Spectroflame Modula ICP Spectrometer	63
K 766,490	Mg 765,990"	Liberty 200	4
La 379,478"	Fe 379,500" Nd 379,545"	Optima 3000	139
Mn 257,610	Fe 257,574*	Liberty 200	4
Mo 202,032"	Nb 202,933" W 202,013*	-	5
	Al 202,280*	Поливак Е 1000	5
Nb 309,417"	V 309,311"	-	5
Ni 221,647"	W 221,643"	-	5
Ni 231,603"	Al 231,748* Co 231,616*	Поливак Е 1000	5
P 177,495	Cu 177,61	Liberty 200	4
P 177,499	Cu 177,482"	Liberty 200	34
	Co 177,46 Cu 177,61 Fe 177,598" Mn 177,57 Mo 177,56 Ni 177,58	Nippon Jarrell- Ash Model ICAP-SOSM	67
P 178,287"	Co 178,296" Cr 178,296" Mn 178,26 Mo 178,34 Ni 178,29	Nippon Jarrell- Ash Model ICAP-SOSM	67

1	2	3	4
185,943"	Al 186,00 Co 185,951" Cr 186,01 Fe 185,974" Mn 185,94 Mo 186,01 Ni 185,94	Nippon Jarrell- Ash Model ICAP-SOSM	67
213,618"	Co 213,649" Cr 213,56 Cu 213,598" Fe 213,619* Mo 213,606* Ni 213,533*	Nippon Jarrell- Ash Model ICAP-SOSM	67
	Cu 213,598"	-	132
214,914"	Cu 214,897" Fe 214,914" Mo 214,977* Ni 214,780*	Nippon Jarrell- Ash Model ICAP-SOSM	67
253,565*	Co 253,596* Fe 253,560* Mn 253,564* Ni 253,597*	Nippon Jarrell- Ash Model ICAP-SOSM	67
b 220,351	Ni 220,352"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
b 283,306	Nb 283,279" Nb 283,330"	Optima 2000	53
1212,861	Ni 212,857"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
182,034	Co 182,006"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
288,158"	Al 288,16 (288,1463)	Поливак Е 1000	5
292,402	Cr 292,368* Fe 292,399*	Liberty 200	33
309,311"	Al 309,271"	-	5
202,998"	V 203,137*	Поливак Е 1000	5

ИСП, и указаны максимально допустимые содержания Fe и Cr при определении ряда примесей по различным аналитическим линиям.

Легче всего подобрать спектральные линии, свободные от спектральных наложений при использовании приборов с хорошим спектральным разрешением. Например, в работе [141], опубликованной еще в 1983 г., было показано, что использование эшелле-спектрометра с разрешением 0,005-0,02 нм вместо традиционного спектрометра с

оптической схемой Пашена-Рунге (0,03 нм) позволяет устранить 75 % спектральных помех элементов «металлургических матриц» (Fe, Cr, Mn, Co, Ti, V) на As, Be, Cd, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Te. Применение высоких порядков эшелле-спектрометров позволяет существенно улучшить разрешение приборов и снизить вероятность спектральных помех. Например, в работе [132] отмечается, что только с использованием 115 порядка эшелле-спектрометра при определении фосфора по аналитической линии P I 213,618 нм не наблюдается непосредственного перекрывания линиями железа.

Поэтому аналитик, занимающийся анализом материалов черной металлургии, очень внимательно должен рассматривать данную характеристику на стадии приобретения приборов ИСП-АЭС, отдавая предпочтение спектрометрам с лучшим разрешением, например эшелле-спектрометрам [6, 132]. Необходимо отметить, что в последние годы достигнут значительный прогресс в приборостроении для методов ИСП-АЭС [131, 142]. Выпуск приборов с эшелле-оптикой и разделением порядков поперечной дисперсией, малогабаритных матричных полупроводниковых детекторов с зарядовой связью и использование персональных компьютеров в управлении прибором серьезно изменили процедуру получения аналитических сигналов и их обработку. Подобные приборы, использующие множество различных порядков дисперсии, резко увеличили количество спектральных линий, которые можно использовать в рутинном анализе, позволили одновременно измерять большое число сигналов от многих аналитических линий различных элементов и окрестного фона.

Однако, в некоторых практических случаях, для устранения спектральных помех требуется очень высокое разрешение спектрометра, не реализуемое на промышленных приборах. Например, исследования, проведенные в работе [143] по изучению спектральных помех двенадцати элементов (Ag, Au, Ca, Cu, Dy, Er, Fe, K, Mg, Ni и Zn) на спектральную линию S 180,734 нм, показали, что уже при разнице длин волн мешающей и аналитической линий меньше 0,0008 нм некоторые спектральные влияния становятся значимыми. Даже использование эшелле-спектрометров не всегда позволяет полностью устранить спектральные наложения линий железа и других матричных элементов анализируемых продуктов черной металлургии на наиболее чувствительные в ИСП линии определяемых элементов, а также исключить значительный фон от матричных элементов (железа, хрома, никеля и т.д.) [6, 132].

При разработке методик анализа конкретных продуктов необходимо тщательно изучать возможные спектральные помехи, пользуясь таблицами спектральных линий, собственными экспериментальными данными и описанными литературными рекомендациями. В табл. 5 представлены рекомендуемые в литературе

спектральные линии для анализа состава различных продуктов черной металлургии.

В работах [129, 145] для широкого круга элементов (Al*, As*, B, Bi, C*, Ga*, Ge*, P*, Pb*, S*, Sb, Se, Si, Sn*, Te, Tl*), определяемых в продуктах черной металлургии, приведены альтернативные высокочувствительные аналитические линии вакуумного ультрафиолетового диапазона, которые, по мнению авторов, не испытывают спектральных наложений со стороны других элементов. В приведенном списке звездочкой отмечены элементы, для спектральных линий которых в диапазоне 125-190 нм достигаются лучшие отношения сигнал/фон, чем для линий спектрального диапазона выше 190 нм.

Так, например, для определения Р и В авторы работы [129] рекомендуют использовать изученную ими далекую УФ область спектра, где не наблюдается наложения спектральных линий железа, а наличие непрерывного фона, вызванное высоким содержанием железа, легко учитывается. Некоторые спектральные линии переходных элементов (Fe, Co и Cr) с длиной волны менее 180 нм часто называются свободными от спектральных наложений [129]. Пределы обнаружения ряда элементов по спектральным линиям этого диапазона могут быть на 1-2 порядка ниже, чем при использовании обычных аналитических линий (табл. 5). Но отмечены и противоположные факты. Например, использовать линию Al 167,081 нм не рекомендуют при определении алюминия в сталях, поскольку здесь наблюдается прямое спектральное наложение линии железа Fe 167,074 нм [33].

Использование далекого ультрафиолетового спектрального диапазона также полезно при определении высоких концентраций элементов в пробах с помощью малоинтенсивных спектральных линий. Например, когда концентрация определяемого элемента не попадает в линейный диапазон градуировочного графика обычно используемых высокочувствительных аналитических спектральных линий [129].

Основные трудности при использовании спектрального диапазона с длиной волны менее 180 нм связаны с резким ослаблением и полным поглощением спектральных линий определяемых элементов компонентами воздуха (кислород, водяные пары). Для устранения этого влияния спектрометр заполняют инертным газом (азот, гелий, аргон) или вакуумируют [129]. Спектрометры с непрерывно очищаемым постоянным объемом инертного газа дешевле в эксплуатации, но имеют более высокую начальную стоимость. Для вакуумных спектрометров характерна проблема попадания паров углеводородов из масла постоянно работающего откачивающего насоса, что вызывает осаждение конденсированных частиц на оптической системе спектрометра. Эти недостатки отсутствуют у

Аналитические линии, рекомендуемые для определения различных элементов в материалах и продуктах черной металлургии. Длины волн приведены по первоисточникам или уточнены по [137] – (") и [138] – (")

Элемент	Аналитическая линия, нм	Анализируемый материал (в скобках указаны содержания компонентов сплавов в % мас.)	Предельная концентрация, млн ⁻¹	Литература
1	2	3	4	
Ag	I 328,068	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	44
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
Al	167,02	Сплав Fe-Nd	—	138
	II 167,081"	—	—	128
		Никель, сплавы на основе никеля	0,03	50
	I 308,215"	Хромовые руды, FeCr, FeMn	—	90
	I 309,271"	Сплав Fe-Nd	—	138
	I 394,401"	Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
	396,042	Высоколегированные стали	4,5	31
	I 396,152"	Чугун	0,8	104
		Сталь	0,5	104
		Кобальт	—	83
		Сплавы на основе никеля	3,9	52
		Чистое железо, высоколегированные стали	1,0	32
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Высоколегированные стали	1,0	33
		Горные породы	3,6	4
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		—	—	128
		Сплавы на основе хрома	3,9	54
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Al-Fe материалы	—	47
		Никелевые сплавы	80	90
		Вольфрам	0,010	58

Продолжение табл. 5

2	3	4	5
I 396,152"	Сталь	4	17
188,979	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	Al-Fe материалы	0,3	47
I 189,042"	Сталь	2,1	104
	Высоколегированные стали	1,6	31
	Сплавы на основе никеля	1,5	52
	Сплавы на основе никеля	0,9	50
193,696	Ферромolibденовые сплавы	—	42
I 193,759"	Высоколегированные стали, чистое железо	7,6	32
	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Кобальт	0,5	83
182,53	Сплав Fe-Nd	—	139
I 182,587"	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
I 182,641"	Высоколегированные стали	1,7	31
	Железо	1,1	32
	Высоколегированные стали	3,0	34
	Сплавы на основе никеля	0,9	52
	Чистое железо	1,1	32
	Сплавы на основе хрома	1,2	54
I 208,959"	Сталь	—	64
I 249,678"	Сталь	—	105
	Слабромагнитные сплавы	—	40
	Никелевые сплавы	30	96
I 249,773	Al-Fe материалы	0,01	47
I 223,061"	Чугун	0,85	104
	Высоколегированные стали	2,3	31
	Высоколегированные стали	20	32
	Чистое железо	20	32
	Ферромolibденовые сплавы	—	42
	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
I 306,772	Сплавы на основе хрома	15,0	54
I 193,090"	Сталь	—	100

1	2	3	4	5
Ca	II 315,887"	Сплав Fe-Nd	—	130
	II 317,933"	Хромовые руды, FeCr, FeMn	—	90
		Высоколегированные стали	1,2	31
		Горные породы	3,6	4
		Al-Fe материалы	0,06	47
	393,208	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	II 393,367"	Сплав Fe-Nd	—	130
		Высоколегированные стали, чистое железо	0,16	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
Cd	II 396,847	Никель, сплавы на основе никеля	0,07	50
	I 422,673	Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
	II 214,438	Никель, сплавы на основе никеля	0,09	50
	I 228,802	Высоколегированные стали	1,3	31
Ce		Сплавы на основе никеля	2,8	52
		Сплавы на основе хрома	0,4	54
	II 413,380"	Сплав Fe-Nd	—	130
	II 413,765	Высоколегированные стали, чистое железо	15	32
		Сплав Fe-Nd	—	130
		Сплавы на основе железа	—	38
	416,66	Сплав Fe-Nd	—	130
	II 446,021"	Сплавы на основе никеля	—	38
	II 456,236"	Сплав Fe-Nd	—	130
	—	Сталь	15	17
Co	II 228,616"	Сплав Fe-Nd	—	130
		Высоколегированные стали, чистое железо	1,2	32
		Высоколегированные стали	1,2	33
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сплавы на основе никеля	9,1	52
		Al-Fe материалы	0,04	47
		Сталь	—	27

Продолжение табл. 5

2	3	4	5
II 228,616"	Сплавы на основе хрома	5,8	54
229,3	Никелевые сплавы	300	96
II 230,786"	Сплав Fe-Nd	—	139
II 238,892	Никель, сплавы на основе никеля	0,19	50
	Вольфрам	0,022	58
II 205,552	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	Сталь	6	98
	Al-Fe материалы	0,04	47
II 267,716"	Сталь	5	100
	Высоколегированные стали	0,08	31
	Высоколегированные стали	1,2	33
	Никель, сплавы на основе никеля	0,09	50
	Чугун	2,2	104
	Сталь	2,8	104
	Кобальт	0,08	83
	Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
	Сталь	—	87
II 284,324	Вольфрам	0,010	58
298,9	Никелевые сплавы	400	96
I 357,869	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Сталь	—	27
I 359,348	Железо, сталь	—	13
—	Сталь	2	17
I 221,458	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
I 324,754"	Сплав Fe-Nd	—	139
	Чугун	0,2	104
	Сталь	0,05	104
	Сплавы на основе никеля	0,4	52
	Высоколегированные стали, чистое железо	0,35	32
	Никель, сплавы на основе никеля	0,08	50
	Высоколегированные стали	0,6	33
	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Сталь	4	98
	Слабромагнитные сплавы	—	40
	Al-Fe материалы	0,001	47

1	2	3	4	5
Cu	I 324,754" I 327,396"	Сплавы на основе хрома	0,6	54
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Никелевые сплавы	80	90
		Кобальт	—	83
	—	Сталь	0,3	17
Dy	II 353,170"	Сплав Fe-Nd	—	130
	II 394,470"	Сплав Fe-Nd	—	130
Fe	II 234,349 II 238,204	Сплав Fe-Nd	—	130
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
	II 259,940"	Горные породы	4,9	4
		Al-Fe материалы	—	47
		Вольфрам	0,015	50
		Никелевые сплавы	300	90
		Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
		Сплавы на основе никеля	3,0	52
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сплав Fe-Nd	—	130
		Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
		Слабромагнитные сплавы	—	40
		Кобальт	0,6	83
		Сталь	—	87
	II 273,955"	Сплав Fe-Nd	—	130
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
Ga	II 141,444	—	—	120
	I 294,364	Чистое железо	0,3	81
	I 417,206*	—	—	120
		Al-Fe материалы	0,02	47
Gd	II 342,247	Al-Fe материалы	0,02	47
		Сплав Fe-Nd	—	130
Ge	II 164,919	—	—	120
	I 265,118"	—	—	120
	I 265,158	Кеки, шлаки	—	63
		Al-Fe материалы	0,04	47
Hf	II 277,336	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Al-Fe материалы	0,08	47

Продолжение табл. 5

2	3	4	5
II 282,022"	Никелевые сплавы	10	96
	Чистое железо	0,1	81
I 766,490"	Никель, сплавы на основе никеля	0,07	50
	Al-Fe материалы	0,007	47
I 769,869	Горные породы	12	4
II 333,749	Высоколегированные стали, чистое железо	3,0	32
II 379,478"	Сплав Fe-Nd	—	139
II 398,852"	Сплавы на основе железа и никеля	—	38
II 408,672"	Сплав Fe-Nd	—	139
—	Сталь	4	17
II 279,079	Горные породы	1,8	4
279,518	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
II 279,553"	Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
	Сплав Fe-Nd	—	139
	Чугун	0,2	104
	Никель, сплавы на основе никеля	0,01	50
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
II 280,270	Сплавы на основе никеля	0,3	52
	Сплавы на основе хрома	0,2	54
I 285,213"	Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
	Высоколегированные стали	0,4	31
	Высоколегированные стали	0,9	32
	Чистое железо	0,9	32
II 257,610"	Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
	Сталь	8	100
	Высоколегированные стали	0,08	31
	Высоколегированные стали	0,24	32
	Сплавы на основе никеля	0,4	52
	Чистое железо	0,24	32
	Горные породы	0,15	4
	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	Сплав Fe-Nd	—	139

1	2	3	4	5
Mn	II 257,610"	Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
		Сталь	1	98
		Al-Fe материалы	0,01	47
		Сталь	0,4	104
		Никель, сплавы на основе никеля	0,03	50
	II 293,306"	Сталь	—	27
		Никелевые сплавы	3	96
		Высоколегированные стали	1,2	33
	—	Сталь	4	17
Mo	II 202,032"	Никелевые сплавы	2	96
		Сталь	19	100
		Образцы на основе железа	—	68
		Сплавы на основе никеля	0,5	52
		Высоколегированные стали	1,6	33
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сталь	4	98
		Чистое железо	0,1	81
		Al-Fe материалы	0,07	47
	II 281,615	Сплавы на основе хрома	1,7	54
		Сталь	—	27
		Сталь	—	87
		Высоколегированные стали, чистое железо	1,1	32
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
	I 386,411	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сталь	—	122
Na	I 588,995	Горные породы	2,2	4
	I 589,592	Никель, сплавы на основе никеля	0,05	50
Nb	II 269,707"	Слабромагнитные сплавы	—	40
	II 309,417"	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Магнитные сплавы	—	41
	II 313,078"	Никелевые сплавы	20	96
		Вольфрам	0,025	58
		Магнитные сплавы	—	41

Продолжение табл. 5

2	3	4	5
II 316,340	Чистое железо	0,1	81
II 319,110	Высоколегированные стали, чистое железо	16	32
—	Сталь	20	17
II 401,225"	Сплав Fe-Nd	—	139
II 406,109"	Сплав Fe-Nd	—	139
II 415,608"	Сплавы на основе железа и никеля	—	38
II 430,357"	Сплав Fe-Nd	—	139
II 221,647	Al-Fe материалы	0,04	47
II 231,604*	Сталь	6	100
	Сплав Fe-Nd	—	139
	Чугун	1,0	104
	Сталь	1,1	104
	Кобальт	—	83
	Ферромолибденовые сплавы	—	42
	Высоколегированные стали	2,2	32
	Высоколегированные стали	2,8	33
	Чистое железо	2,2	32
	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	Сталь	4	98
	Сплавы на основе хрома	2,3	54
	Сталь	—	27
	Вольфрам	0,050	58
I 352,454	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
—	Сталь	50	17
177,495	Горные породы	13	4
I 177,499	Высоколегированные стали	4,4	34
	—	—	129
178,2	Сталь	4	100
178,280	Сплавы на основе никеля	2,6	52
	Сплавы на основе хрома	5,4	54
	Вольфрам	45	57
I 178,287	Высоколегированные стали, чистое железо	5,5	32, 129
	Сталь	11	67
	Высоколегированные стали	1,4	31

1	2	3	4	5
P	I 213,618"	Сталь	6,4	16
	I 214,914	Вольфрам Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	18 —	129 57 144
Pb	II 168,215	Никель, сплавы на основе никеля Высоколегированные стали	0,9 1,2	50 31 129
	II 220,351"	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Горные породы	—	129
		Сплавы на основе хрома	3,7	54
	I 283,307"	Сплавы на основе никеля Ферромолибденовые сплавы	2,5 —	52 42
	—	Ni-Nb сплав Сталь	— 10	53 17
Pr	II 390,843"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 414,314"	Сплавы на основе никеля	—	38
	II 417,942"	Сплавы на основе железа	—	38
	—	Сталь	10	17
Pt	II 177,709	—	—	129
	I, II, 214,423	—	—	129
	I 273,396	Сплавы на основе никеля	0,2	52
S	180,669	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	I 180,734"	Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Горные породы	—	129
		Особо чистое железо	0,3	80
	I 182,036"	Никель, сплавы на основе никеля	0,9	50 129
Sb	I 206,833"	Высоколегированные стали, чистое железо	3	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	I 217,581	Высоколегированные стали	4,3	31

Продолжение табл. 5

2	3	4	5
I 217,581	Ферромолибденовые сплавы Сплавы на основе хрома	— 30,0	42 54
212,912	Сталь	0,006	14
251,000	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
I 251,611"	Никелевые сплавы	100	96
	Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
	Сталь	9	100
	Сплав Fe-Nd	—	139
	Сталь	0,4	104
	Высоколегированные стали	9,2	31
	Высоколегированные стали	6,0	32
	Чистое железо	6,0	32
	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Слабомагнитные сплавы	—	40
	Al-Fe материалы	0,01	47
	Никель, сплавы на основе никеля	0,3	50
I 288,158"	Ферромолибденовые сплавы	—	42
	Высоколегированные стали	2,4	33
	Горные породы	4,2	4
	Сталь	4	98
	Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
189,945	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
II 189,989	Высоколегированные стали	0,8	31
	Высоколегированные стали	4,4	32
	Сплавы на основе никеля	1,2	52
	Чистое железо	4,4	32
	Ферромолибденовые сплавы	—	42
	Сплавы на основе хрома	2,0	54
	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Чугун	0,8	104
	Сталь	1,0	104
II 238,706	Вольфрам	0,48	58
II 240,062"	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Никелевые сплавы	20	96
II 267,590"	Магнитные сплавы	—	41

1	2	3	4	5
Ta	II 268,511"	Магнитные сплавы	—	41
	I, II 301,254	Высоколегированные стали, чистое железо	24	32
Te	I 170,000	-	—	129
	214,281	-	—	129
	214,284	Высоколегированные стали, чистое железо	25	32
Ti	II 323,451	Вольфрам	0,005	58
	II 334,940"	Чугун	0,2	104
		Сталь	0,3	104
		Высоколегированные стали	0,06	31
		Высоколегированные стали	0,17	32
		Высоколегированные стали	0,2	33
		Чистое железо	0,17	32
		Горные породы	0,18	4
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
		Al-Fe материалы	0,000	47
			4	
	334,994	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	II 337,279"	Сплавы на основе никеля	0,4	52
		Сплавы на основе хрома	0,4	54
		Кобальт	0,06	83
		Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
	II 338,376	Чистое железо	0,9	81
	II 350,489"	Никелевые сплавы	500	96
V	II 270,094"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 271,568"	Никелевые сплавы	7	96
	II 290,882	Вольфрам	0,013	58
	292,09	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 292,402"	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Al-Fe материалы	0,05	47
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сталь	1	98
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144

Продолжение табл. 5

2	3	4	5
II 292,463"	Высоколегированные стали	0,14	31
	Высоколегированные стали	4,0	33
II 292,50	Сталь	—	87
II 309,311	Чистое железо	0,03	81
II 310,230"	Сталь	1	100
II 311,071"	Кобальт	0,06	83
	Сплавы на основе никеля	0,9	52
	Высоколегированные стали, чистое железо	0,45	32
	Сплавы на основе хрома	5,9	54
II 207,911"	Никелевые сплавы	200	96
	Ферромolibденовые сплавы	—	42
	Высоколегированные стали, чистое железо	12	32
	Высоколегированные стали	0,75	31
	Сталь	—	27
	Сталь	—	87
II 220,448	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
II 224,875	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	Al-Fe материалы	0,8	47
II 371,029"	Сплав Fe-Nd	—	139
	Al-Fe материалы	0,002	47
206,170	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
II 206,191"	Сплавы на основе никеля	0,5	52
	Никель, сплавы на основе никеля	0,27	50
	Кобальт	—	83
I 213,856	Высоколегированные стали	1,2	31
	Высоколегированные стали	5	32
	Чистое железо	5	32
	Ферромolibденовые сплавы	—	42
	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	Al-Fe материалы	0,03	47
	Сплавы на основе хрома	0,5	54
	Чугун	0,04	104
II 339,198	Чистое железо	0,6	81
II 343,823"	Кобальт	0,2	83

1	2	3	4	5
Zr	II 343,823"	Высоколегированные стали	0,55	31
		Высоколегированные стали	2	32
		Сплавы на основе никеля	1,6	52
		Чистое железо	2	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Al-Fe материалы	0,006	47
	—	Сталь	20	17

спектрометров, непрерывно продуваемых инертным газом, приводит к большим эксплуатационным расходам [129].

Однако, как уже отмечалось выше, даже использование коммерческих спектрометров с высокой разрешающей способностью и расширенным спектральным диапазоном далеко не всегда позволяет в рассматриваемом случае полностью устранить спектральные наложения линий матричных и сопутствующих компонентов на наиболее чувствительные в ИСП линии определяемых элементов. Когда выбор аналитической линии, свободной от спектральных наложений, затруднен или практически невозможен, то в измерениях используют линии, испытывающие спектральные помехи. В этом случае предварительно исследуют некоторый участок спектра в окрестности аналитической линии, чтобы оценить возможность внесения поправки на фон и спектральные наложения, а также применимость различных способов корректировки спектральных помех [64].

Обычно выделяют [75, 76, 142] два основных случая спектральных помех, возникающих в результате наложения атомных ионных линий или компонент молекулярных полос (структурные спектральные помехи): частичное наложение линий или перекрывание аналитической линии крыльями соседних спектральных линий мешающих элементов и прямое спектральное наложение эмиссионных линий, когда спектральная линия мешающего элемента расположена под аналитической линией.

При частичном наложении мешающей линии на аналитическую происходит изменение формы контура аналитической линии и ее измеряемой интенсивности. В случае, когда изменяется наклон фона (дрейф наклона фона), причиной эффекта чаще всего является наличие расположенной рядом с аналитической линией сильной спектральной линии другого элемента, находящегося в анализируемом растворе в высоких концентрациях, или возбуждаемой в ИСП

компоненты молекулярной полосы. В литературе описаны многочисленные спектральные помехи данного типа. Так, например, линия Р 213,618 перекрывается крыльями спектральных линий Na 213,598 и Mo 213,604 нм [34], на линию Na 588,995 нм накладывается крыло близлежащей линии Ag 588,859 нм [4] и др. В подобных случаях учет спектрального наложения осуществляют как и при наблюдении наклонного фона, используя способ двухточечной коррекции. Отметим, что измерение спектральной помехи и здесь производится вне аналитической линии. Применение данного способа коррекции возможно только при использовании сканирующих спектрометров или спектрометров с линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами.

Упомянутые выше приемы коррекции спектральных помех от непрерывного фона и крыльев спектральных линий или компонент молекулярных полос отличаются исключительной простотой. К недостаткам этих методик необходимо отнести ручной выбор длин волн для измерения интенсивности спектрального фона в точке коррекции, а также увеличение погрешности измерения в случае наклонного фона, анализа проб со сложной матрицей, при последовательном измерении интенсивности фона и аналитической линии.

Но очень часто при анализе проб методом ИСП-АЭС наблюдается прямое наложение спектральных линий. В этом случае для устранения спектральных помех используют разнообразные более сложные способы коррекции интенсивности аналитической линии [131]: преобразование координат, дифференцирование, Фурье-преобразование, использование различных корреляций, экспертных систем и нейронных сетей, межэлементную коррекцию, фильтр Кальмана, многокомпонентную спектральную аппроксимацию и др. Наиболее эффективными и часто применяемыми приемами учета спектральных помех при анализе материалов черной металлургии в настоящее время являются способы межэлементной коррекции, многокомпонентной спектральной аппроксимации и фильтр Кальмана.

При использовании способа межэлементной коррекции (МЭК) [31, 142, 146, 147] вклад линии мешающего элемента $I_{\text{меш1}}$ в интенсивность линии определяемого элемента $I_{\text{опред}}$ на длине волны λ_1 учитывается измерением интенсивности линии эмиссии мешающего элемента $I_{\text{меш2}}$ на другой длине волны λ_2 и применении к результатам поправочного коэффициента $K_{\text{МЭК}}$, определенного в предварительных экспериментах:

$$I_{\text{опред}} = I_{\text{измер}} - I_{\text{меш2}} \cdot K_{\text{МЭК}} = I_{\text{измер}} - I_{\text{меш2}} \cdot (I_{\text{меш1}} / I_{\text{меш2}}),$$

где $I_{\text{измер}}$ — измеренная интенсивность аналитической линии без несения поправки на спектральное наложение. Приведенное выражение может быть записано и использовано также в терминах концентраций элементов. Процедура предварительного определения

матрицы поправочных коэффициентов с использованием соответствующих чистых растворов каждого элемента, спектральные помехи которого необходимо скорректировать, не вызывает больших трудностей. Способ МЭК, в котором внесение поправки производится путем измерения концентрации или интенсивности другой линии мешающего элемента, можно реализовать с использованием всех полихроматических приборов ИСП-АЭС.

Описанный способ коррекции спектральных помех можно использовать при вводе проб в плазму разряда не только в виде аэрозолей растворов. Например, в работе [96] при прямом анализе твердых проб с использованием искровой абляции для компенсации спектральных помех определяли коэффициенты межэлементной коррекции, исходя из анализа водных растворов различных элементов.

Применение способа межэлементной коррекции в процессе анализа реальных проб требует неизменных условий возбуждения спектров и параметров спектрального прибора (разрешение, градуирование прибора по длинам волн, точки измерения фона), как в случае определения коэффициентов $k_{\text{МЭК}}$. Это связано с тем, что соотношение интенсивностей спектральных линий зависит от условий возбуждения спектров, а измерение $k_{\text{МЭК}}$ и внесение межэлементных поправок происходит в совершенно разные, порой весьма отдаленные друг от друга (дни, недели или месяцы) промежутки времени. Кроме того, при использовании способа МЭК необходимо помнить, что в некоторых случаях коэффициенты $k_{\text{МЭК}}$ нелинейно связаны с концентрацией мешающих элементов, а точки учета фона аналитической линии требуют тщательного выбора. Несоблюдение последнего условия также может привести к большим погрешностям измерения, вплоть до получения отрицательных результатов определения содержания элементов.

Как уже сказано выше, современные приборы ИСП-АЭС, использующие эшелле-оптику и малогабаритные полупроводниковые детекторы с зарядовой связью, собранные в линейки или плоскостные матрицы, позволяют одновременно с небольшой дискретностью регистрировать спектры в некотором интервале длин волн. Это дает возможность применения более эффективного способа коррекции спектральных помех - многокомпонентной спектральной аппроксимации [53, 142, 146, 148]. В этом способе предварительно создается математическая модель формы участка спектра в районе аналитической линии, включающая отдельно экспериментальные индивидуальные спектры чистого определяемого элемента, холостого раствора и мешающих элементов матрицы. Затем при проведении анализа реальных проб с помощью этой модели осуществляют корректировку спектральных помех - вычитание из экспериментального полученного спектра пробы ранее измеренных спектров холостой

пробы и матричных элементов. Это позволяет определять индивидуальную эмиссию определяемого элемента в сложных матрицах. Данный способ, по мнению авторов работ [139, 142], практически не зависит от концентрации мешающих элементов и условий возбуждения спектров, обеспечивает лучшие пределы обнаружения и точность анализа, чем способ МЭК. Обязательным условием применения способа многокомпонентной спектральной аппроксимации является использование тех же самых параметров спектрального прибора (разрешение, градуирование по длинам волн), которые применяли предварительно при сборе спектральной информации.

В последние годы появилась серия работ, посвященных учету спектральных помех с помощью эффективного цифрового фильтра Кальмана [131]. Выявление «чистой» интенсивности аналитической линии основано на определении различия между экспериментально полученным спектром пробы и теоретическим спектром, полученным моделированием профиля аналитической линии, при учете спектров образцов сравнения. Обзор возможностей фильтра Кальмана в приложении к матрицам Fe, Ni, Ti и др. приведен в работе [131].

Кроме вышеописанных способов коррекции, для устранения спектральных помех данного типа используют и другие приемы. В некоторых случаях положительного результата можно добиться оптимизацией аппаратурных параметров (высота наблюдения плазмы, скорость потоков аргона, потребляемая мощность и др.). Так, например, в работе [4] отмечают, что прямое наложение на линию марганца λ 257,610 нм линии железа Fe 257,574 нм усиливается при увеличении высоты наблюдения. Возрастание уровня фона, вызванное наложением на линию Na 588,995 нм крыла близлежащей линии Ar 38,859 нм, можно снизить, увеличивая высоту зоны наблюдения плазмы.

Всегда полезно провести предварительные исследования по влиянию мешающих компонентов в зависимости от их концентрации. Например, в работе [67] авторы определили критическое соотношение концентраций мешающего и определяемого элемента, при котором не наблюдается значимого влияния на результаты анализа при измерении по различным спектральным линиям фосфора в сталях (табл. 4), и только линия P I 178,29 нм была рекомендована для измерений. В работе [41] были определены максимально возможные концентрации отсутствующих элементов (Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Mo, W, Al, Cu, Ti, V, Zr, Ta, Nb, Sn, Ca, Na и K), не мешающие определению ниобия и тантала в специальных сталях, и установлено, в присутствии каких элементов необходима коррекция фона.

В работе [58] для количественной оценки спектральных помех использовали, подобно способу МЭК, поправочный коэффициент,

рассчитываемый следующим образом: $K = (\text{концентрация определяемого элемента, полученная из-за спектрального наложения линии матричного элемента, нг/мл}) / (\text{действующая концентрация мешающего элемента, мкг/мл})$. Авторы рекомендуют выбирать линии с низкой суммой значений поправочного коэффициента от мешающих элементов. Скорректированная концентрация определяемого элемента рассчитывается по уравнению

$$C_i' = C_i - \sum K_j C_j,$$

где C_i - измеренная концентрация определяемого элемента; K_j и C_j - поправочный коэффициент и концентрация соответствующего матричного компонента; $\sum$ - знак суммирования. Исследования показали, что результаты, полученные с использованием данного способа, хорошо согласуются с сертифицированными величинами концентраций определяемых элементов и с результатами полученными при использовании градуировочных образцов с близким матричным составом.

Одним из самых радикальных способов устранения спектральных наложений является разделение компонентов пробы различными химическими или физическими аналитическими методами (раздел 3). Так, например, в работе [125] отмечено, что определение малых количеств бора и висмута в низколегированных и нержавеющей сталях по аналитическим линиям В 228,8 и Вi 306,8 нм возможно только после отделения основы из-за спектральных наложений линий железа на линии определяемых элементов. Отделение следов большой группы элементов от матрицы никеля (Ti, Zr, Mo, Sn, Hf, Cu, As, Sb, Pb и Bi) экстракцией, Fe, Cu, Zn, Ga, Mo, Cd, In и Sn - ионным обменом позволяет определять их без спектральных помех на уровне менее 1 млн^{-1} [149].

В работе [140] описана методика измерения, с помощью которой была составлена таблица спектральных наложений в эмиссионном спектре, возбуждаемом в ИСП, в которой указаны максимально допустимые содержания Fe, Cr и Cu при использовании некоторых линий элементов.

7.3. Наложение компонент молекулярных полос

Как уже сказано выше, помимо изменения непрерывного фона и наложения спектральных линий сопутствующих элементов и аргона, причиной спектральных помех в методе ИСП-АЭС может быть наложение компонент молекулярных полос. Например, исследования проведенные в работе [34], показали, что структурный фон от компонент полосы OH не вызывает проблем при определении титана на линии Ti 334,941 нм, в то время как при использовании аналитических линий Nb 309,418 и Al 308,215 нм этим влиянием пренебречь нельзя [4].

работе [132] отмечено, что в случае проникновения воздуха в факел индуктивно связанной плазмы наблюдается наложение полосы NO на линию P 213,618 нм.

Положение осложняется тем, что молекулярные полосы имеют множество компонент, распределенных в большом спектральном интервале. Например, при исследовании спектра полосы OH в ИСП с помощью спектрометра высокого разрешения в области 250-450 нм было выявлено 418 ее компонент [136].

В первую очередь, как и в случае наложения спектральных линий сопутствующих элементов, рекомендуются использовать аналитические линии, свободные от спектральных наложений компонент молекулярных полос. Наличие компонент молекулярных полос в спектре ИСП учитывается в современных атласах спектральных линий программном обеспечении приборов ИСП-АЭС. В случае невозможности применения такого приема рекомендуется использовать способы двухточечной коррекции фона (если возможно), многокомпонентную спектральную аппроксимацию и фильтр Кальмана.

Снижения помех при наложении компонент молекулярных полос можно добиться также изменением операционных параметров. Например, в работе [4] отмечено, что спектральная помеха на линии Fe 38,204 нм от компоненты молекулярной полосы NO может быть уменьшена снижением высоты зоны наблюдения плазмы или увеличением скорости аксиального потока аргона. Как правило, спектральные помехи от молекулярных полос существенно снижаются с повышением «жесткости» плазмы.

1. Градуирование

Метод ИСП-АЭС является относительным (сравнительным), то есть требует предварительного точного градуирования прибора: получение с помощью образцов сравнения или стандартных образцов состава функциональных зависимостей аналитических сигналов амплитуда интенсивности аналитической спектральной линии в максимуме пика или площадь под пиком, соотношение интенсивностей аналитической линии и линии сравнения, суммарная интенсивность нескольких спектральных линий одного элемента) определяемых элементов от их концентрации. Поэтому градуирование является очень важным этапом аналитической процедуры, от которого в значительной степени зависит правильность результатов анализа. Неизбежные долговременные дрейфы измерительной системы прибора требуют периодического контроля градуирования и, при необходимости, проведения своевременного переградуирования прибора.

Градуировочные графики в методе ИСП-АЭС обычно линейны в интервале от 4 до 6 порядков концентрации определяемого элемента

(линейный динамический диапазон) [75, 76, 142]. Это проявляется и при анализе объектов черной металлургии [17]. Как правило, при аксиальном способе наблюдения плазмы достигается меньший линейный диапазон градуировочной зависимости, чем при радиальном способе наблюдения [62]. В ИСП нелинейность градуировочных графиков обычно наблюдается только при высоких концентрациях определяемого элемента, что обусловлено самопоглощением спектральных линий [142]. Это обстоятельство серьезно упрощает операцию получения градуировочного графика, так как, зачастую, можно использовать минимальное число точек градуирования. Например, в случае анализа растворов проб можно измерять лишь раствор холостой пробы и один-два стандартных раствора. Следовательно, сокращается время на проведение градуирования и уменьшается расход образцов сравнения. Кроме того, больший линейный динамический диапазон градуировочных графиков позволяет использовать меньшую степень разбавления образца.

Ввод проб в ИСП в виде суспензий [90], с помощью искровой [96-98, 100, 101], дуговой [89] или лазерной абляции [104-107] требует максимального подобия анализируемых проб и градуировочных образцов по химическому и структурному составу. В этом случае наиболее приемлемы для градуирования аттестованные стандартные образцы состава изучаемых продуктов.

Например, стандартные образцы состава применяют для градуирования при использовании искровой абляции низко- и высоколегированных сталей [26, 98, 100], высокотемпературные сплавов на основе никеля [96] и других металлических образцов [97, 101]. По данным [100] одни градуировочные зависимости для С, Cr, Mn, Mo, Ni, P, Si и V можно использовать при анализе высоко- и низколегированных сталей. В работе [96], опираясь на линейность градуировочных графиков, количественное определение осуществляли способом относительных концентраций [89], применяя чистый никель как нулевой стандарт и стандартные образцы сплавов никеля с максимальным содержанием измеряемых элементов.

Стандартные образцы состава используют при лазерной абляции сталей для построения градуировочных графиков, исследования их диапазонов линейности, проверки правильности методики анализа [105, 107].

При использовании приемов химического отделения матрицы пробы, электротермического испарения проб или генерации гидридов и других летучих соединений примесных элементов, получаемые способом реакционной газовой экстракции, обычно применяют для градуирования чистые растворы индивидуальных определяемых элементов. Например, при выделении бора пирогидролизом из сталей и кремнийсодержащих сплавов для построения градуировочных графиков

используют два раствора, содержащих только бор [84]. При одновременном определении гидридообразующих элементов (As, Bi, Sb, Sn) в низколегированных сталях градуировочные графики получали по растворам, содержащим только смесь определяемых элементов [111].

В случае введения в ИСП аэрозолей анализируемых растворов градуирование может проводиться различными способами [6].

В первую очередь здесь можно использовать для градуирования растворы, идентичные пробам стандартных образцов состава, если они имеются у аналитика. В этом случае адекватность химических операций подготовки проб и образцов сравнения позволяет получать очень хорошую точность результатов определений. Однако при этом неизбежен быстрый расход достаточно дорогих аттестованных образцов. Поэтому растворы стандартных образцов состава чаще всего используют в качестве контрольных образцов для проверки точности и воспроизводимости методик анализа [1, 2, 18, 26, 28, 37, 48, 62, 68, 118, 23, 150 и др.]. Обычно отмечается, что при правильно построенных процедурах пробоприготовления и градуирования результаты анализа стандартных образцов состава совпадают с аттестованными значениями, а градуировочные графики, полученные с использованием синтетических растворов и растворов набора аттестованных стандартных образцов, совпадают для всех рассматриваемых элементов.

Несовпадение результатов анализа стандартных образцов состава с сертифицированными значениями, выявленное на стадии подготовки методики анализа, позволяет обнаружить ее недостатки. Например, в работе [111] проверку методики определения As, Bi, Sb и Sn в сталях с использованием техники гидридов осуществляли анализом стандартных образцов состава. В большинстве случаев авторы получили хорошее совпадение с сертифицированными значениями. Расхождение некоторых результатов по As объяснено наличием систематических погрешностей при генерации гидрида мышьяка.

Гораздо чаще в методе ИСП-АЭС используют приготовление растворов синтетических образцов сравнения, в той или иной мере моделирующих полный химический состав анализируемых проб. Как уже сказано выше, при анализе материалов черной металлургии методом ИСП-АЭС обычные концентрации анализируемого раствора по матричным компонентам пробы составляют $C_{\text{Mat}} = 1-20$ мг/мл. Кроме того, данные растворы часто содержат высокие концентрации реактивов, используемых для вскрытия проб (табл. 1). В этом случае, как уже сказано выше, возможно проявление различных матричных помех как при введении пробы в плазму разряда, так и при испарении аэрозоля, атомизации элементов, ионизации атомов и возбуждении

спектров эмиссии. Поэтому чаще всего применяют синтетические многоэлементные образцы сравнения, учитывающие полный матричный катионный состав и кислотность растворов анализируемых проб [15, 27, 30- 34, 38, 42, 47, 50-52, 58, 62, 67, 139, 144, 150]. Например, при определении бора в сталях использовалось микроволновое вскрытие проб и градуирование по растворам, имеющим матричный состав, идентичный анализируемым пробам [15]. Подобный способ градуирования для определения бора в сталях использован и в работе [67]. При нахождении содержания редкоземельных элементов в сплавах на основе железа градуировочные растворы готовили из головных растворов чистых элементов, составляющих сплав, и вводили винную кислоту, используемую при вскрытии проб [38].

Если в градуировочных растворах трудно смоделировать матричный состав анализируемых проб, то в этом случае можно использовать метод добавок (например, при определении основного и примесного состава сплавов на основе железа [150]).

В некоторых случаях не требуется точного соответствия основного состава по матричным элементам между анализируемыми пробами и градуировочными растворами. Например, присутствие железа и никеля в растворах в концентрации 10 мг/мл вызывает некоторое параллельное смещение градуировочных графиков определяемых элементов [118]. Но при концентрации никеля 1 мг/мл сдвиг графиков существенно уменьшается и расхождения результатов анализа, найденных по этим графикам и графикам, полученным с использованием азотнокислых растворов сравнения без добавок никеля, не превышают 5-10 % отн. Присутствие 1 мг/мл железа в растворах не влияло на результаты определения примесей Cr, Cu, Mn и Ni, концентрация которых в сталях была от 10^{-2} до 3 % мас. [118].

В работе [17] при анализе низко- и высоколегированных сталей использовали в качестве градуировочных образцов растворы железа, в которые были введены определяемые элементы. Для анализа сплавов на основе железа в работе [150] применяли градуировочные образцы, содержащие основные компоненты сплава и определяемый элемент. При анализе титановых сплавов градуирование выполняли с помощью растворов, содержащих соли определяемых металлов и 1 % H_2PO_4 , которая использовалась при пробоподготовке [55].

Когда суммарная концентрация солей в растворах составляет менее 0,1 мг/мл, в качестве градуировочных растворов можно пользоваться, по мнению авторов работы [119], чистыми стандартными растворами индивидуальных элементов, но соблюдая равное содержание кислот и других реагентов для ликвидации различий в физико-химических свойствах этих растворов и предотвращения существенных систематических погрешностей. Наиболее удобен

менять этот прием при определении лишь одного- двух элементов. Например, в работе [46] при определении бора использовали элементарные градуировочные растворы данного элемента.

Выполненные в работе [151] исследования показали, что при проведении аналитических измерений спустя один час после проведения градуирования (это соответствует реальным аналитическим процедурам) максимальное значение флуктуации интенсивности линий составляет 1,7 %. Измерения, проведенные спустя несколько дней, показали увеличение флуктуации сигнала до 40 %. Авторы [40, 46, 151] отмечают, что такая флуктуация сигнала от градуировочной характеристики иногда наблюдается и в течение одного рабочего дня. По данным [103], долговременный дрейф градуировки может достигать 40 %. Это требует проведения достаточно частой рекалибровки с использованием градуировочных растворов.

Снижение погрешностей дрейфа обычно достигают применением метода внутреннего и внешнего стандарта [103], а также дополнительно использованием в качестве аналитического сигнала суммы интенсивностей нескольких аналитических линий каждого элемента [151]. В качестве процедуры внешней стандартизации используют частую рекалибровку, например (при необходимости), после каждого второго образца [103]. Прием использования суммы интенсивностей группы спектральных линий наиболее применим в случае эшелле-спектрометров и полупроводниковых детекторов с рядовой связью (CCD или CID), что позволяет одновременно измерять интенсивность большого числа аналитических линий определяемых элементов и внутреннего стандарта. Достижимая относительная погрешность определений в этом случае составляет менее 0.01 даже при экстремальных флуктуациях интенсивности [151].

Использование внутреннего стандарта

Применение способа внутреннего стандарта (элемента сравнения), когда измеряется соотношение интенсивностей аналитической линии и линии матричного элемента, или элемента, введенного в пробы и образцы для градуирования в одинаковых концентрациях, традиционно используется в методе атомно-эмиссионной спектрометрии. Этот прием позволяет существенно повысить сходимость, воспроизводимость и точность результатов анализа. Поэтому данный прием широко используется и при анализе материалов черной металлургии.

Добавление элемента внутреннего стандарта на первой стадии пробоподготовки компенсирует такие методологические ошибки, как потеря аналита во время энергичного кипения раствора пробы и непосредственно в процессе растворения. По мнению авторов

работы [47], если в дальнейшем ходе анализа отношения интенсивностей спектральных линий аналита и элемента внутреннего стандарта (был введен Mg) нормировать по массе элемента внутреннего стандарта, введенного в пробу, то возможно даже использование некалиброванных посуды и пипеток при отборе раствора пробы. С использованием такого приема при определении 22-26 % мас. алюминия и 74-78 % мас. железа в сплавах Fe-Al были достигнуты погрешности определения 0,24 % мас. и 0,32 % мас. соответственно.

Использование внутренних стандартов устраняет влияние состава растворов на эффективность их распыления и поступления в плазму разряда, поскольку подобные влияния в равной степени должны сказываться на интенсивности линий всех элементов находящихся в растворе [119, 152]. Измерение относительной интенсивности спектральных линий существенно снижает погрешности, связанные с термохимическими процессами в плазме разряда и условиями возбуждения спектральных линий (изменение расхода газа и вкладываемой в ИСП мощности, положение зоны фотометрирования и др.) [152].

В простейшем варианте в качестве внутреннего стандарта применяют матричный элемент пробы, содержание которого практически одинаково в пробах, градуировочных образцах и маневры варьирует в них. Этот прием можно легко осуществить, не добавляя никаких дополнительных элементов в пробы и образцы для градуирования. Например, при анализе низколегированных сталей, вводимых в ИСП в виде аэрозолей растворов, в качестве элемента сравнения используют железо как матричный компонент пробы [150].

При использовании искровой и лазерной абляции для прямого анализа твердых проб такой прием является вообще единственным возможным. Например, при искровой абляции никелевых сплавов измеряли отношение интенсивностей спектральных линий определяемых элементов к линии никеля и достигли для разных элементов значений $OSO = 0,002-0,012$ [96]. При анализе металлов относительное стандартное отклонение воспроизводимости результатов определений больших образцов составило 0,01-0,02 для измерений абсолютных интенсивностей и 0,005-0,015 с использованием внутреннего стандарта [97]. При анализе малых образцов эти величины составили 0,01-0,03 и 0,005-0,01 соответственно.

В работе [100] авторы отмечают, что применение элемента внутреннего стандарта дает возможность не только уменьшать значение OSO , а также корректировать дрейф интенсивности, который возможен при изменении межэлектродного промежутка в случае использования способа искровой абляции.

Однако при использовании матричного элемента в качестве внутреннего стандарта зачастую не выполняется желательное подобие их физико-химических свойств. Например, в работе [118] отмечено, что, при определении различных примесей в никеле применение его линий в качестве внутреннего стандарта не способствовало улучшению ходимости результатов определений.

Поэтому наиболее часто при анализе методом ИСП-АЭС искусственных проб металлургического происхождения внутренний стандарт вводят дополнительно во все пробы и градуировочные стандарты. В общем случае добавляемый в качестве внутреннего стандарта элемент должен удовлетворять следующим требованиям:

- отсутствие его в пробах и градуировочных растворах в измеряемых количествах;

- малолинейчатый спектр;

- одинаковая вводимая концентрация в пробах и растворах для градуирования;

- устойчивость в растворах;

- близость физических (особенно – первого потенциала ионизации атомов) и химических свойств с определяемыми элементами.

При измерениях относительной интенсивности спектральных линий нужно использовать линию внутреннего стандарта, не склонную к самообращению, принадлежащую одинаковому физическому состоянию (атомному или ионному) с линией определяемого элемента и имеющей близкий потенциал возбуждения. Обычно применяемые концентрации внутреннего стандарта должны составлять 1-10 мкг/мл при аксиальном и радиальном способах обзора плазмы [153].

В работе [152] изучена возможность использования при анализе сплавов в качестве внутреннего стандарта Al, As, Se, Co и Y (атомные и ионные линии), свойства которых в ИСП достаточно различны. Авторы приходят к заключению, что выбор элемента внутреннего стандарта зависит от свойств определяемых элементов, которые можно разделить на 2-3 группы для применения с разными элементами сравнения. В случае необходимости выполнения многоэлементного анализа и применения только одного внутреннего стандарта наиболее подходящим является Y. Остальные изученные элементы сравнения по своей пригодности авторы расположили в последовательности Co, As, Se и Al [152].

При определении B, Cu, Fe, Si в слабомагнитных сплавах на основе Fe изучено применение Cd и Li в качестве внутреннего стандарта [103]. Лучшие результаты, позволяющие резко снизить погрешность дрейфа, были получены с кадмием.

При определении Si, Mg, Fe, Mn, Ti, Al и Ca в горных породах авторы работы [2] использовали в качестве элемента внутреннего стандарта скандий (Sc II 255,24 нм), мотивируя это тем, что он имеет

малополинейчатый спектр, не присутствует в значительных количествах в геологических пробах, а его поведение в плазме разряда аналогично определяемым элементам. При анализе ферромолибденовых сплавов в качестве внутреннего стандарта используют иттрий [42]. Данный элемент обладает в качестве элемента сравнения теми же достоинствами, что и скандий в предыдущем случае. Для повышения воспроизводимости определения больших содержаний Cr, Mo, W, V, Si, Al, Ni, Mn в сталях и сплавах используют в качестве элемента внутреннего стандарта Ru. Авторы отмечают, что при содержании определяемых элементов на уровне 1-2 % мас. Относительное стандартное отклонение результатов их определения составила 0,02 в методике без внутреннего стандарта и 0,005 с использованием элемента сравнения [37].

В работе [151] при анализе пермаллоя в качестве элемента внутреннего стандарта использовали индий и были подобраны еще четыре аналитические линии. Авторы измеряли суммарную интенсивность группы линий определяемых элементов и соотносили ее с интенсивностью одной из линий индия, дающей минимальную относительную систематическую погрешность. Такой способ позволяет достигать высокой точности анализа.

В табл. 6 приведены элементы, наиболее часто используемые в качестве внутреннего стандарта при анализе объектов черной металлургии методом ИСП-АЭС.

10. Аналитические характеристики

В табл. 5 приведены примеры пределов обнаружения (наименьшие концентрации, которые можно надежно идентифицировать на уровне фоновых сигналов) различных элементов при анализе растворов реальных проб сырья и продуктов металлургического производства с использованием разных спектральных линий. В основном они составляют $n(0,1-1,0)$ мкг/л. Пределы обнаружения элементов в методе ИСП-АЭС обычно оценивают [41, 89] следующим образом:

$$PO = (2-3) \cdot OCO_{\text{фон}} \cdot BEC,$$

где $OCO_{\text{фон}}$ — относительное стандартное отклонение интенсивности фона, BEC — концентрация элемента, дающая аналитический сигнал эквивалентный фону (Background Equivalent Concentration). Данную концентрацию находят для аналитического сигнала, равного удвоенной величине интенсивности непрерывного фона под аналитической линией.

При использовании техники генерации гидридов, устраняющей ограничения, присущие вводу проб с использованием распылителей, достигаются гораздо более низкие пределы обнаружения (табл. 3).

пределы обнаружения, получаемые с использованием лазерной и искровой абляции металлических проб, приведены в соответствующих разделах 3.3.1 и 3.3.2.

Таблица 6

Примеры применения внутреннего стандарта при анализе материалов и продуктов черной металлургии методом ИСП-АЭС

Анализируемый объект	Определяемые элементы	Внутренний стандарт и его спектральная линия, нм	Литература
Минеральное сырье	Si, Mg, Fe, Mn, Ti, Al, Ca	Sc II 255,24	2
Сплавы	V, Nb, Zr, W, Mo	Ni 305,01	119
Термоолибденные сплавы	Mo, Sn, W, Cu, Pb, S, Fe, Si, Ni, Sb, Bi, Al, Zn, As	Y 371,030	42
Низколегированные стали	Al, Cu, Bi, Mn, Cr, Si, Co, Ca, Ni, Pb, Zn, Mo, Te	Fe	30
Латунное покрытие стали	Zn Cu	Pb Al	154
Al-Nb сплав	Pb	Sc	53
Сталь	Mn II 257,610 Mo II 202,030	Fe II 259,940	98*
Чистое железо	Ga, Hf, Mo, Nb, Ti, V, Zr	Zn	81
Сплав пермаллой	Ni, Fe, Mo, Cu, Mn	In	151
Al-Fe материалы	Al, Fe	Mg 280,270	47
Сплавы лабомагнитные на основе Fe	Fe, B, Si, Cu	Li, Cd	103
Сталь	Cr, Mn, Mo, Ni, Si, V	Fe 238,2	100

Примечание: (*) - использовали метод искровой абляции

Метод ИСП-АЭС обладает хорошей воспроизводимостью, что подтверждается многочисленными опубликованными практическими работами ([76] и табл. 7). Рутинный анализ примесного состава анализируемых металлургических объектов обычно выполняется с ОСО = 0,01-0,05, что вполне удовлетворяет большинству технических требований. При этом, зачастую, на современных приборах, имеющих высокую стабильность системы распыления проб и высокочастотного генератора, достижение таких ОСО не требует применения внутреннего стандарта (например, [32, 52]).

Примеры достигаемых значений воспроизводимости результатов определения состава металлургических продуктов методом ИСП-ААС

Определяемые элементы	Вид анализируемой пробы	Воспроизводимость результатов определения	Литература
P	Марганцевые руды	ОСО = 0,02-0,08	10
25 примесных элементов	Чистое Fe	ОСО = 0,03-0,09	32
P	Сталь	ОСО ≤ 0,05	67
B	Сталь	ОСО ≤ 0,011	15
Mo	Сталь	ОСО = 0,033	122
24 элемента	Стали	При C до 0,05 % мас, ОСО ≤ 0,05; при C до 0,005 % мас, ОСО < 0,30-0,40	117, 127
Примесные элементы	Стали	ОСО = 0,1	22
Al, As, C, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti, V	Низколегированная сталь	0,0008-0,0065 % мас,	29
12 легирующих элементов	38 видов низколегированной стали	0,0008-0,0065 % мас,	155
Ca, Mg, Ti, Al, Zr, B	Специальные стали	ОСО ≤ 0,015	36
Примесные элементы	Стали и сплавы	ОСО = 0,01-0,07	24
Основные компоненты	Стали и сплавы	ОСО = 0,01-0,03	24
Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S, Si, V	Сплавы Fe	ОСО < 0,01	99
18 примесных элементов	Сплавы Ni	ОСО = 0,03-0,09	52
Mo	Ферромолибден	ОСО = 0,0009	42
Примесные элементы	Различные металлургические продукты	ОСО < 0,01	118
Основные компоненты	Шлак	ОСО = 0,004-0,016	62
Примеси	Шлак	ОСО ≤ 0,05	62

При определении элементов вблизи пределов обнаружения ОСО результатов измерений естественно увеличиваются (табл. 7 и [75, 76]), иногда даже значительно. Например, при определении элементов, содержащихся в следовых количествах в железных рудах, погрешность определения снижается из-за большого соотношения интенсивности фона к интенсивности спектральных линий определяемых элементов [7]. В этом случае, по мнению авторов [7], для получения точных результатов определения некоторых элементов необходима их корректировка по содержанию железа в образцах.

Согласно [156], обычно метод ИСП-АЭС гарантирует погрешность определения содержания основных компонентов изучаемых объектов на уровне 0,03, причем в действительности такая погрешность близка к 0,01. Такие показатели вполне удовлетворительны также для многих практических задач. Отмечается, что погрешность определения содержания основных компонентов в методе ИСП-АЭС (впрочем, как и во многих других методах аналитической химии) может достаточно сильно зависеть от способа растворения пробы [156].

Улучшение воспроизводимости и точности результатов анализа может быть достигнуто в общем случае за счет [151]:

- совершенствования измерительной аппаратуры;
- оптимизации операционных параметров измерений;
- оптимизации процедуры градуирования;
- применения внутренней и внешней стандартизации измерений;
- использования коррекции по холостой пробе;
- применения коррекции фона и учет возможных спектральных помех;
- многократных измерений с оптимальным временем интегрирования;
- использования многолинейчатой калибровки.

Точность результатов анализа, выполненных методом ИСП-АЭС, определяется воспроизводимостью измерений, методикой пробоприготовления, процедурой градуирования, учитывающей систематические матричные влияния, и возможными случайными помехами. В большинстве практических случаев процедуры правильного приготовления проб и градуирования в методе ИСП-АЭС можно достаточно просто оптимизировать. Случайные помехи не слишком велики и могут быть надежно учтены с помощью внутренней и внешней стандартизации. При выполнении этих условий точность результатов ограничивается, в основном, воспроизводимостью измерений.

Для проверки правильности разработанных методик анализа аналитики традиционно используют стандартные образцы состава, достаточно широко выпускаемые для материалов и продуктов черной металлургии, способы варьирования навески, добавок и «введено-найденно», аттестованные методики с использованием других

аналитических методов. Перечень аттестованных к настоящему времени в РФ методик анализа объектов черной металлургии с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой приведен в табл. 8.

Результаты, полученные при определении основных компонентов в сплавах на основе железа с применением процедур внутренней и внешней стандартизации, учитывающих кратко- и долгосрочный дрейф, хорошо согласуются с результатами химического анализа [7, 103]. Обычно различие между результатами классического химического анализа (титриметрия) и результатами анализа методом ИСП-АЭС не превышает 3 % отн. [156].

Перед аналитиками часто возникают проблемы определения типа неизвестного сплава для проведения его точного количественного анализа. Такие работы можно выполнять с использованием методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Но для автоматической разбавки сплавов необходимы специальные программы. Подобные работы ведутся несколькими группами исследователей. К настоящему времени разработаны оригинальные алгоритмы, позволяющие, например, оценивать содержание основных компонентов в стали с ОСО первого теста на уровне 0,25 [157]. Полученные при такой оценке концентрации элементов можно использовать для выбора аналитической методики последующего количественного анализа и для достаточно точной идентификации вида образца (100 %) после количественного анализа (ОСО = 0,05).

11. Сравнение с другими аналитическими методами

В литературе неоднократно сравнивали возможности методов ИСП-АЭС с другими аналитическими методами, в первую очередь с атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС), рентгенофлуоресцентной спектроскопией (РФС), атомно-эмиссионной спектроскопией с другими источниками возбуждения и пр. [76, 89, 158-160]. Проводились подобные сравнения и в отношении анализа различных объектов черной металлургии.

Например, при анализе шлаков производства феррохрома методами ИСП-АЭС и рентгенофлуоресцентной спектроскопии было установлено, что ОСО результатов РФА примерно в два раза ниже, чем у ИСП-АЭС, но оба метода пригодны для массового анализа шлаков [61]. Кроме того, поскольку в ИСП-АЭС для анализа используются растворы проб, то это позволяет использовать образцы, не пригодные для прямого измерения на оптических (с искровым возбуждением спектра) и рентгеновских квантометрах: стружка, образцы с трещинами и др. [37].

Аттестованные в РФ методики определения элементов в объектах черной металлургии с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Предприятие, спектральный прибор	№ НДП	Объект анализа	Элемент и диапазон его определяемых концентраций, % мас.
1	2	3	4
ОАО «Оскольский электро- металлургический комбинат», Плазмаскан 700	МХ 18-99	Сталь	Pb (0,0001-0,01), Sn (0,0003-0,01) Sb (0,0005-0,01), As (0,0005-0,01)
	МХ 19-99	Металлизированные окатыши	Pb (0,0001-0,001), Sn (0,0005-0,001) Sb (0,0005-0,001), As (0,0005-0,001)
	МХ 400-01	Сталь	Te (0,0025-0,010)
ОАО «МЕЧЕЛ», ARL 3410	МХ 57-00	Стали углеродистые и легированные, сплавы на никелевой основе	Al (0,005-2,0)
	МХ 59-00	Стали и сплавы на никелевой основе	Co (0,0005-0,10)
	МХ 61-00	Стали углеродистые и легированные, чугуны, сплавы на никелевой и кобальтовой основе	Si (0,015-4,0)
	МХ 123-00	Стали и сплавы на никелевой основе, чугуны	P (0,005-0,30)
	МХ 216-00	Стали, чугуны и сплавы на никелевой основе	Ce (0,0005-0,1), P (0,0025-0,1)

Окончание табл. 8

1	2	3	4
ОАО «МЕЧЕЛ», ARL 3410	MX 218-00	Стали легированные	B (0,1-5,0)
	MX 321-01	Стали и сплавы на никелевой основе	B (0,001-0,0010)
	MX 335-01	Стали углеродистые, легированные и сплавы	Al (0,005-10,0), V (0,005-4,0), W (0,01-20,0), Fe (0,05-17,0), Co (0,01-20,0), Mn (0,005-20,0), Cu (0,005-5,0), Mo (0,005-10,0), Ni (0,01-40,0), Nb (0,01-10,0), Ti (0,005-5,0), Cr (0,01-38,0), Bi (0,02-0,50)
	MX 452-02	Стали углеродистые, легированные и сплавы	Bi (0,001-0,05), As (0,001-0,05), Sn (0,001-0,05), Sb (0,001-0,05)
	MX 453-02	Стали углеродистые, легированные и сплавы	Bi (0,00005-0,0010), As (0,00005- 0,010), Sb (0,00005-0,010)
ОАО «Западно- Сибирский металлургический комбинат», САР 9000	MX 305-01	Оксид железа (III)	Na (0,005-0,030), K (0,005-0,015), Mg (0,002-0,030), Ca (0,005- 0,030), Cr (0,010-0,030), Ni (0,010-0,030), Mn (0,20-0,50), Cu (0,005-0,020), Al (0,010-0,060), Si (0,010-0,060)

Пределы обнаружения легирующих элементов в методе ИСП-АЭС, как правило, ниже, чем для метода пламенной ААС [89, 155]. Исследования, проведенные в работе [22] при определении следовых элементов в сталях, показали, что в некоторых случаях более низкие пределы обнаружения обеспечиваются методом ААС, но для измерения содержания таких примесей, как As, Bi, Sb, Se, Sn и Te, метод ИСП-АЭС имеет большие преимущества. При анализе растворов концентратов руд и металлургического производства методами пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и ИСП-АЭС без предварительного концентрирования были получены пределы обнаружения для As 1,0 и 0,5 мкг/мл, для Se 0,5 и 0,2 мкг/мл соответственно [161]. Авторы [37] приходят к заключению, что метод ИСП-АЭС по сравнению с пламенным атомно-абсорбционным методом позволяет снизить предел обнаружения труднообнаружимых элементов. Преимуществами являются также возможность одновременного определения многих элементов и незначительный матричный эффект [37, 89], большой динамический диапазон градуировочных графиков [39]. Современные приборы пламенной атомной абсорбции обеспечивают меньшую погрешность воспроизводимости, чем спектрометры ИСП-АЭС, имеют более низкую стоимость и дешевле в эксплуатации.

Сравнение методов атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и ИСП-АЭС показало, что значения LOD при определении следовых элементов в высокочистом железе составляли 0,07-0,10 и 0,08-0,15 соответственно [12].

Результаты определения примесей Co, Cu и Fe в образцах чистого никеля, полученные с использованием ИСП и нитратных растворов сравнения, содержащих 10 мг/мл никеля, не отличаются статистически значимо от результатов прямого спектрального анализа в вакуумной дуге [118].

2. Заключение

Проведенный обзор литературы показывает, что метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой достаточно широко применяется уже в течение свыше двадцати лет для анализа сырья, готовой продукции и отходов производства черной металлургии. Чаще всего количественное определение осуществляется из растворов, что требует тщательной обработки операции разложения твердых проб, но существенно упрощает процесс градуирования. Развивается и направление прямого анализа металлических проб с использованием лазерной и искровой абляции, значительно ускоряющих скорость проведения анализа, но требующих приобретения дополнительной аппаратуры и применения образцов

сравнения, адекватных по форме, составу и структуре анализируемым пробам. Ряд элементов может быть определен с использованием техники гидридов, но для рассматриваемых материалов этот способ не нашел пока широкого применения. Как и в других методах атомной спектроскопии здесь традиционно используются приемы отделения и концентрирования элементов с целью снижения спектральных помех и достигаемых пределов обнаружения.

Операционные параметры измерений в большой мере оптимизированы фирмами-производителями приборов. Для улучшения условий анализа аналитик может изменять в некоторых пределах скорость подачи пробы, поток пробоподающего аэрозоля и вкладываемую в разряд высокочастотную мощность, ориентируясь на основной показатель — «жесткость» плазмы. Возможность изменения способа наблюдения плазмы (радиальный и аксиальный) и рассматриваемой зоны излучения по высоте факела при радиальном обзоре позволяет изменять чувствительность измерений и степень матричных помех, обусловленных процессами в плазме.

Состав анализируемой пробы влияет на условия получения аэрозоля и его введения в плазму разряда, что требует соблюдения идентичности с градуировочными растворами, особенно по кислотному составу пробы. Матричные ионизационные помехи проявляются обычно только при концентрации влияющего элемента выше 0,1–1,0 мг/мл, что требует обязательной проверки наличия таких помех при разработке методики анализа и выборе способа градуирования.

Наибольшие сложности при анализе объектов черной металлургии вызывают спектральные помехи. Это обуславливает необходимость использования приборов высокого спектрального разрешения, тщательного выбора аналитических линий, применения достаточно хорошо отработанных приемов учета уровня непрерывного фона и наложения спектральных линий сопутствующих элементов и компонент молекулярных полос.

Градуирование преимущественно выполняется с использованием модельных растворов, учитывающих, при необходимости, влияющий матричный состав проб. Проверку градуирования обычно выполняют с использованием стандартных образцов состава. Для устранения случайных помех и дрейфов применяют внутреннюю и внешнюю стандартизацию измерений. При правильно отработанных приемах подготовки проб, градуирования и измерений достигаемые метрологические показатели методик анализа удовлетворяют современным техническим требованиям, что позволяет с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой анализировать большое разнообразие материалов и продуктов черной металлургии.